الدليل في الكيمياء

الكيمياء الحيوية وميكانيكا الكم

الدكتور

محمد اسماعيل علي الدرملي

دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع

دار الجديد للنشر والتوزيع

540.25

ا.م

محمد اسماعيل علي . الدرملي ،

الدليل في الكيمياء: الكيمياء الحيوية وميكانيكا الكم / محمد اسماعيل علي الدرملي .- ط1.-

دسوق: دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع، دار الجديد للنشر والتوزيع

188 ص ؛ 17.5 × 24.5سم .

تدمك : 4- 624- 308 - 977 - 978

1. الكيماء – أدلة

أ - العنوان .

رقم الإيداع : 28016.

الناشر : دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع

دسوق - شارع الشركات- ميدان المحطة – بجوار البنك الأهلي المركز

E-mail: elelm_aleman2016@hotmail.com & elelm_aleman@yahoo.com

الناشر : دار الجديد للنشر والتوزيع

تجزءة عزوز عبد الله رقم 71 زرالدة الجزائر

E-mail: dar_eldjadid@hotmail.com

2018

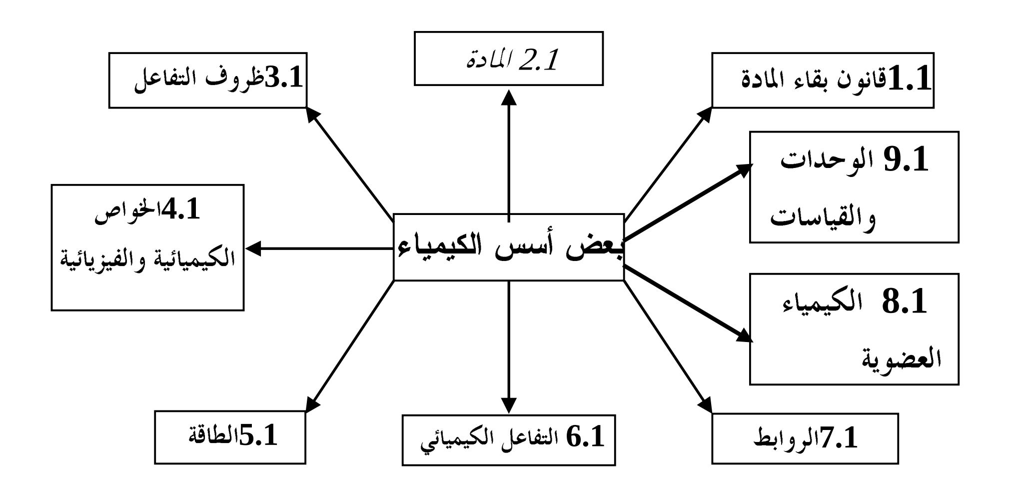
الفصل الأول
بعض المبادئ الأساسية للكيمياء الحيوية

يهدف على تدريب الدارس على المبادئ الأساسية التي تهم كل دارس لأي فرع من فروع العلوم والممثلة في الكيمياء – الفيزياء – الأحياء – الجيولوجيا (علوم الأرض) – علوم البحار – الفلك ......الخ. وتعتبر هذه المبادئ عبارة عن العديد من المعلومات التي تختص بعدة فروع من فروع العلوم التكاملية التي ذكرت فروعها أعلاه. فيفضل أن يكون الدارس على دراية جيدة لهذه المبادئ وهي بصورة مختصرة تتركز في التالي: الأرقام المعنوية – نسبة الخطأ (الاختلاف - التصحيح....الخ) - النظام الدولي لوحدات كل من التيار الكهربائي - درجة الحرارة - كمية المادة - شدة الإضاءة - – الكثافة – الضغط.....الخ . وبعض الوحدات مثل اللتر – سم3– كجم – أمبير – آرج – سعر حراري لكل مول –النانوميتر.

ومن منظومة محتوي مقرر أسس الكيمياء العامة يتضح أن ما سيتم تدريسه في هذا الباب ما هو إلا معلومات علمية تدخل ضمن جميع أبواب هذا الكتاب. وأمثلة عليها هي: دراسة الضغط والحجم ووحداتهما مثلا سيتم التعرض إليها بتوسع في الباب الخامس الخاص بدراسة الغازات. والحسابات الكيميائية مثل حساب المول والكاشف المحدد للتفاعل (المتفاعل المحدد) سيدرس بالباب

الثاني ، وتدخل بشكل جوهري الحسابات الكيميائية بالباب الخامس والسادس والسابع والخاص بالغازات والاتزان الكيميائي والأيوني للتفاعلات العكوس بالترتيب.

الوحدات تستخدم حسب طبيعة القانون الرياضي وهي تدخل ضمن الحسابات الرياضية في أغلب أبواب المقرر مثل حساب طول الرابطة الكيميائية والوحدة المناسبة للاستعمال والمول وثابت الاتزان وغيرها. والمنظومة التالية تعطي فكرة عن طبيعة مبادئ علم الكيمياء.

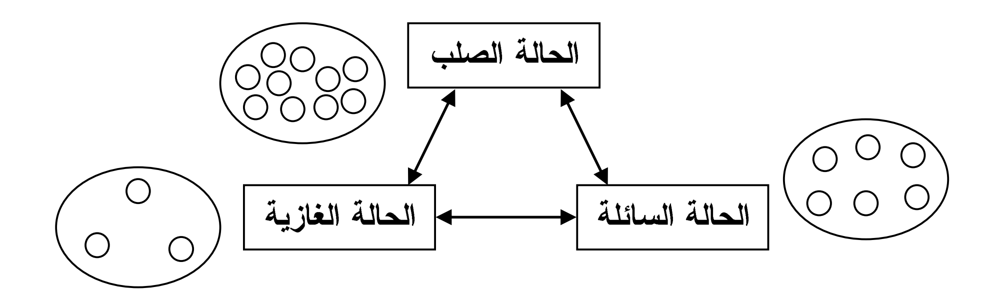


1.1 قانون بقاء المادة :

"المادة لا تفني إلا بقدرة القادر ولا تستحدث من العدم"

ما المقصود بالمصطلح العلمي "المادة" ؟؟؟

يقصد بكلمة المادة هو أن أي شي يوجد في الكون والأرض يطلق عليه باسم المادة ونحن نعلم أن المادة قد تكون في أحدي الصور التالية ويمكن تحويل بعض المواد مثل الماء من صورة إلى أخري حسب الظروف المحيطة بالماء.



وما المقصود بالمصطلح العلمي " ظروف التفاعل " ؟؟؟؟

يقصد بالجملة "ظروف التفاعل" هو البيئة التي يجرى التفاعل الكيميائي فيها ومثال توضيحي لذلك هو بعض التفاعلات تحتاج لطاقة لكي تحدث بمعني أن مادتين A و B إذا تم خلطهما مع بعض لا يحدث بينهما تفاعل عند درجة حرارة الغرفة أي تحت الظروف العادية ولكن إذا قمنا بتسخين الخليط من هاتين المادتين نلاحظ حدوث تفاعل بينهما. كما أن بعض التفاعلات لا تحدث إلا تحت ضغط معين أو باستخدام حافز أو بالتبريد الشديد عندما يكون التفاعل عنيف ويطلق حرارة عالية فيفضل التبريد خلال خلط المادتين المتفاعلتين أو نسبة المتفاعلات لها دخل في معدل سرعة حدوث التفاعل وغير ذلك كثير.

وكيف يمكننا معرفة حدوث التفاعل من عدمه ؟

هنا لنا وقفه في المعمل . حيث عندما نشاهد تكون غاز نتيجة خلط مادتين A وB ولتكن A صلبة والثانية B سائلة. ماذا يؤكد تكون الغاز ؟ يؤكد :

أولاً : حدوث تصاعد فقاعات من غاز حمض الهيدروكلوريك HCl ، وهذا يدل على أن المادة المتكونة في صورة غاز أي أن الخواص الطبيعية للمتفاعلين A و B قد اختفت وظهرت خواص طبيعية لأحدي النواتج الممثل بالغاز المتكون.

ثانياً: حدوث كسر بين الروابط الكيميائية للمتفاعلات مصاحبة لتكوين روابط جديدة والتفاعل التالي يعتبر مثال تطبيقي على ما ذكر

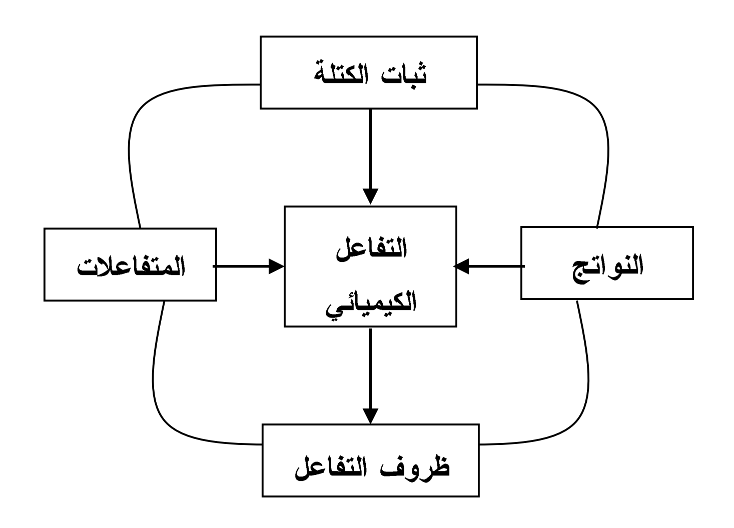
كلوريد الصوديوم + حمض الكبريتيك غاز الهيدروكلوريك + كبريتات الصوديوم

كما سوف تقوم بنفسك بإجراء هذا التفاعل الكيميائي في المعمل .... والهدف من ذلك هو أن تذكر لنا ما هو شعورك خلال إجراءك التجربة بنفسك وماذا تعلمت وما هي المهارة اليدوية وكيفية استنباطك للحقائق العلمية المستندة على مشاهدتك للتجربة. بعد معرفة المصطلحات العلمية :

المتفاعلات – النواتج – المادة – ظروف التفاعل – الخواص الطبيعية للمواد – الخواص الكيميائية للمواد – الاستنباط – المشاهدة – كسر الرابطة الكيميائية – التكافؤ – الأيون السالب – الأيون الموجب – رموز بعض العناصر والمجموعات وتكافؤها – حالات المادة الصلبة السائلة الغازية .....الخ.

الآن دعنا نتمعن ما المقصود بقانون حفظ المادة ؟ نحن نقول المادة لا تفني (إلا بقدرة الخالق) ولكن سخر الله عز وجل المادة للإنسان أن يحولها من صورة إلى صورة أخري حسب احتياجه للمادة وخواصها مثل صناعة البلاستيك وهي مادة تتكون من تفاعل بين مواد كيماوية تتفاعل مع بعضها البعض لإنتاج البلاستك ، وتختلف نوعية البلاستك استنادا لاختلاف نوعية المتفاعلات. فهل تعتقد أن كتلة النواتج سوف تختلف عن كتلة المتفاعلات أم لا ؟ سيترك الإجابة على هذا السؤال خلال مناقشة قانون المادة في المحاضر.

يمكن الاستنتاج من العبارة " المادة لا تفني" بمعني أن كتلتها ثابتة مهما تحول لمادة أخرى حتى يوم الدين. فنجد هنا علاقة منظومية بين الطاقة التي يحتاجها التفاعل للحدوث (ظروف التفاعل) والمتفاعلات والنواتج وثبات الكتلة كالتالي.



تدريب تطبيقي 2 : هل تحول الماء من الصورة الصلبة إلى السائلة بالتسخين يعتبر تغير كيميائي أو فيزيائي ؟

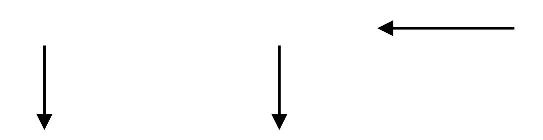
ولكن عند تحلل الماء كهربيا إلى مكوناته غاز الهيدروجين وغاز الأكسجين ... فهل يعتبر هذا التفاعل كيميائي أو خاصية طبيعية(أو فيزيائية) ؟

ستقوم بأجراء التحلل الكهربي للماء بالمعمل وذلك بتركيب الجهاز الموضح بالشكل 1 التالي. وهل تعتقد أن كتلة كل من الناتجين الهيدروجين والأكسجين تساوي كتلة الماء المتحلل كهربياً؟ الإجابة نعم وجدة عملياً وقبل ذلك مذكورة في الديانات السماوية من منطلق تسخير الله للإنسان المادة لكي يحولها من صورة إلى صورة أخرى ولا يستطيع إنسان أن يفني المادة إلا خالقها الله غز وجل يوم الدين.

2.1 الخليط والمركب والعنصر:

نعلم أن المخلوط مثل يتكون من عدة مواد مختلفة قد تكون مركبات وعناصر مثل ماء البحر. ولكن كيف يمكن إثبات أن المركب يتكون من عناصر ؟ يمكن الإجابة على هذا السؤال بالتجربة العملية التي ستقوم بنفسك بإجرائها بالمعمل وهي تحضير غاز ثاني أكسيد الكربون والكشف عنه نتيجة تكسير كربونات الكالسيوم بالتسخين كالتالي:

كربونات الكالسيوم (صلب) ثاني أكسيد الكربون (غاز) + أكسيد الكالسيوم (صلب)



أكسجين (غاز) + كربون (صلب)   أكسجين + كالسيوم (صلب)

يتكسر مركب كربونات الكالسيوم إلي مكوناته الأساسية وهي $CO2$ و CaO تدل على :

تحت ظروف تسخين كربونات الكالسيوم يتم تكسيره ليعطي نواتج تؤكد أن كربونات الكالسيوم مركب.

تكسير هذه النواتج بالتسخين الشديد إلى مكوناتها من العناصر تدل على أن هذه النواتج عبارة عن مركبات.

معرفة العناصر الأساسية الناتجة من عمليات التكسير تعطي حقيقة علمية بالرمز الكيميائي لكربونات الكالسيوم ونسبة اتحاد العناصر فيما بينهما في المركب.

العناصر الناتجة لا تقبل بالتكسير تحت الظروف العادية.

نعلم أن الكشف عن غاز ثاني أكسيد الكربون تتم عن طريق تمريره في محلول من ماء الجير فيعكره دلالة على أن الغاز هو CO_2. ماذا نستنتج من تكون هذه العكارة التي هي في الأصل ناتج تكون نتيجة ترسيبه لعدم قابليته للإذابة في الماء.

CO_2 + ماء الجير (محلول من $Ca(OH)_2$ ذائب في الماء) ← كربونات الكالسيوم (صلب على هيئة عكارة) + ماء (سائل)

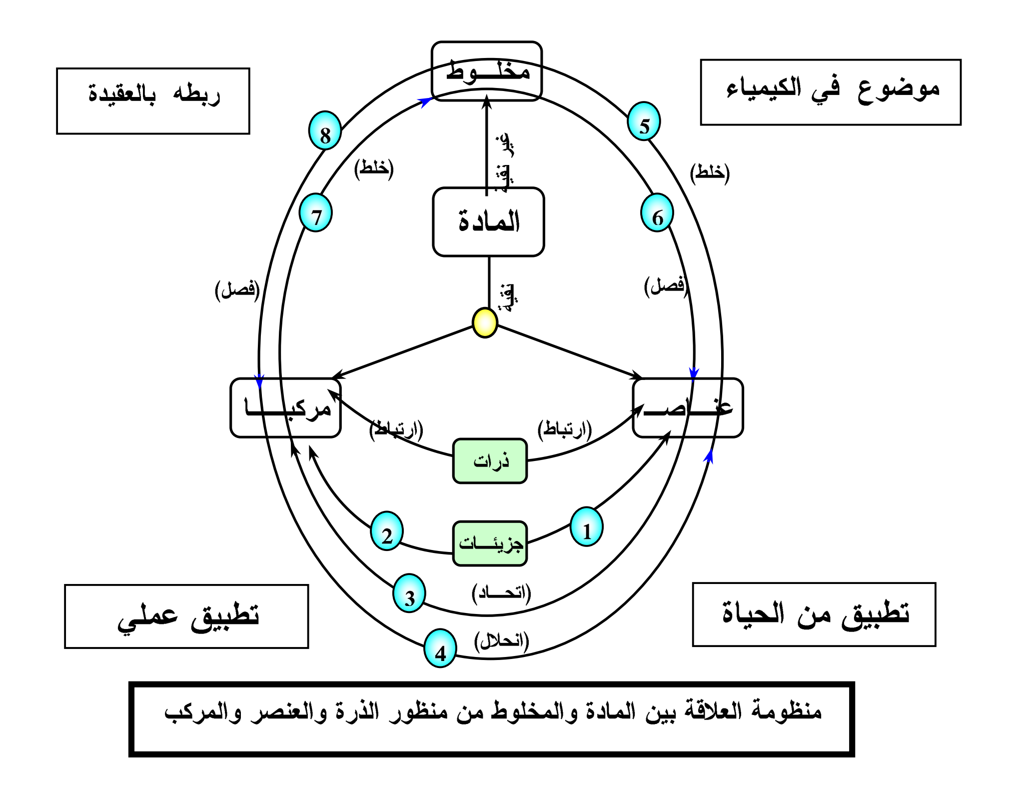
هنا نرى أن الغاز تفاعل مع مركب ذائب في الماء وأنتج مركب صلب وماء سائل المشاهدة تؤكد حدوث تفاعل كيميائي حدث خلاله تكسير لروابط وتكونت روابط جديدة لتعطي مركبات جديدة لها خواصها الفيزيائية والكيميائية بالطبع مختلفة تماماً عن المتفاعلات.

تـــدريب تطبيقي: 3 قم بكتابة المعادلات الرمزية للتفاعلات أعلاه مع مراعاة التكافؤ ووزن هذه المعادلات؟

تـــدريب تطبيقي 4 : من واقع التعرف على موضـــوعات الكيمياء التي قمت بدراستها بالمرحلة الثانوية ... قم بكتابة رموز المركبات والعناصر التالية: **(**يمكنك الاستعانة بالجدول الدوري**)**

كلوريـــد الألمونيوم – كلوريد الكالســـيوم – كلوريد الصـــوديوم – كبريتـــات الفضـــة – كبريتات الماغنيســـيوم – نترات الألمونيوم – نترات البوتاســـيوم – نترات الكالسيوم. **(**يفضل مراعاة تكافؤ المجموعات والعناصر المكونة لهذه المركبات**)**.

والمنظومة التي توضح العلاقات بين كل من الخليط والمركب والجزيء والذرة والعنصر هي كالآتي:



منظومة العلاقة بين المادة والمخلوط من منظور الذرة والعنصر والمركب

نري أن الدارس يفضل أن يكون على معرفة أن أربعة عوامل ترتبط برباط منظومي مع منظومة الخليط والمركب والعنصر (ذرة - جزيء) وهي :

(1) موضوع علمي في الكيمياء.

(2) تطبيق عملي على الموضوع العلمي

(3) تطبيق من الحياة

(4) ربط هذه العوامل بالعقيدة وبيئة المجتمع

فإذا تم فهم الموضوعات العلمية بشكل جيد فيمكن ربطها بالعقيدة وتستخير هذه العلوم في التطبيقات الصناعية الزراعية وغيرها ، كما يمكن الاستفادة من هذه الموضوعات العلمية في تطبيقات من الحياة . فدعنا نأخذ مثال على كل من هذه الأربعة عوامل كالآتي:

موضوع علمي في الكيمياء : نحن في هذا القسم من الباب الأول نتناول العاقة المنظومية بين الخليط والمركب والعنصر وتعتبر هذه جميعاً ضمن المصادر الطبيعية أي المواد. مثل منتجات كيماوية تنتج من التفاعلات الكيميائية أو منتجات (في صورة مركبات نقية) تستخرج وتنقي من الطبيعة. فهل تعتبر الطبيعة التي نحن في قلبها تعتبر مخلوط من العديد من المواد باختلاف صورها وأشكالها ؟ الإجابة نعم.

تطبيق عملي على الموضوع العلمي : التطبيق العملي يتركز في تشييد العديد من المنتجات (مركبات أو معادن نقية) عن طريق التفاعلات الكيميائية. مثل تفاعل الماغنيسيوم Mg مع حمض الهيدروكلوريك HCl لإنتاج ملح نقي من كلوريد الماغنيسيوم وغاز الهيدروجين الذي له تطبيقات عديدة في الحياة.

تطبيق من الحياة : نحن نعلم أن الذهب الأسود (الزيت الخام) والنباتات وماء البحر يعتبروا مخاليط من ألوف المركبات الكيميائية والعناصر. ويمكن استخلاص السكر من نبات قصب السكر أو البنجر ثم تنقيته من الشوائب للحصول على مركب السكر والذي يسمي بسكر القصب أو السكروز. وتنقية

الجازولين الذي يستخدم بالسيارات من الزيت الخام. أو عقار يتم استخلاصه وتنقيته من أحدي النباتات الطبية. أو فصل بعض العناصر النادرة من ماء البحر. فهذه الأمثلة ما هي إلا جزء ضئيل جدا يدرج تحت تطبيقات الموضوع العلمي من الحياة.

حيث ماء البحر يحتوي على العديد من المواد الذائبة في ماء البحر تزن 3.6 x 1010 كيلوجرام في كيلوجرام مكعب من ماء البحر ، بجانب المواد الذائبة التي تصب في البحار من الأنهار والبراكين. ويمكن استخلاص الملح الطعام من ماء البحر كمنتج يباع في الأسواق بجانب استخلاص صناعي لكل من الصوديوم والكلورين (فيتم استخلاصهم بالتبخير Solar evaporation) والماغنيسيوم والبرومين كمنتجات تسوق عالمياً لأهميتها الاقتصادية ولاستخداماتها المتعددة في الحياة.

ربط هذه العوامل بالعقيدة وبيئة المجتمع : هنا نذكر حكمة الله في خلقه وكونه الذي سخره للإنسان لكي يتعلم منه ويفكر في كيفية تسخير الكون لمصلحته ليرى بأم عينه عظمة الخالق في مخلوقاته .

3.1 القياسات في الكيمياء:

نعلم أن الحسابات الرياضية في الكيمياء هامة من ناحية إذا أردنا أن نقوم بأجراء تفاعل كيميائي فإننا نقوم بأخذ كميات معين ومحسوبة من المواد المتفاعلة بحيث تتفاعل كمية المتفاعل الأول تماماً مع كمية المتفاعل الثاني لتعطي ناتج أو نواتج مجموع أوزانها يساوي مجموع أوزان المتفاعلات. فكيف يمكن معرفة كميات المتفاعلات اللازمة للتفاعل ؟

لكي نتفهم هذه الحسابات يفضل تطبيقها على أي تفاعل كيميائي معروف وليكن:

تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم يعطي غاز كلوريد الصوديوم وماء.

ولكي نعرف كميات المتفاعلات ونتحقق من سلامة قانون حفظ المادة نتبع التالي:

نتعرف على الرمز الكيميائي لحمض الهيدروكلوريك وهو HCl هيدروكسيد الصوديوم NaOH .

نحصل على قيم الكتل الذرية للعناصر المكونة للمتفاعلات وهي H و Cl و Na و O من الجدول الدوري فنجدها: H = 1 وCl = 35.5 وNa = 23 و O = 16.

نحسب الأوزان الجزيئية للمتفاعلات كالتالي: HCl = 35.5 + 1 = 36.5 و NaOH = 23 + 16 + 1 = 40 .

نعلم أن جزئ واحد من حمض HCl يتفاعل مع جزئ واحد من NaOH بمعني أن: 1 مول من الحمض يتفاعل مع 1 مول من القاعدة.

كذلك نعلم أن وزنة تساوي قيمة الوزن الجزيئي لمادة يعبر عنها بواحد مول أي أن: 1 مول من حمض HCl يعتبر 36.5 جرام وواحد مول من القاعدة NaOH يعتبر 40 جرام. فإذا أردنا أن نأخذ 3.65 جم من الحمض فإننا نحتاج إلي 4 جم من القاعدة. ويمكن مما سبق استنتاج المعادلة الوزنية للمول :

wt.(gm) n =÷ M. wt (gm/mol)

حيث : n = عدد المولات ،

wt. = وزنة المادة بالجرامات ،

M. wt. = الوزن الجزيئي للمادة بوحدة الجرام لكل مول.

تنبيه : للتعرف عن ماهية المول يمكن النظر في كتاب "مسائل وحلول حيث يحتوي على العديد من الأمثلة التطبيقية والحســـابية للمول بالباب الأول والثاني.

نعلم أن جزئ من الحمض يتفاعل مع جزئ من القاعدة ليعطي جزء من الملح وجزئ من الماء – كذلك أن مجموع أوزان المتفاعلات = مجموع أوزان الناتج

1 mol HCl + 1 mol NaOH → 1 mol NaCl + 1 mol H2O

هذا يعني أن جزئ من الحمض يتفاعل مع جزئ من القاعدة – ونعلم أن 1 مول من أي مادة تساوي عدد أفوجادرو من جزئيات نفس المادة.

فإذا أخذنا 2 جرام من القاعدة NaOH فكم جرام نحتاج من حمض HCl لكي تتفاعل كل الجرامين من القاعدة مع هذا الحمض. لكي نعرف كمية الحمض نتبع التالي: نحصل على عدد مولات القاعدة بحكم معرفة كميتها 2 جرام ونحسب الوزن الجزيئي للقاعدة مادام نعرف رمزها الكيميائي وهو 40 من المعادلة الوزنيه للمول:

40 (gm/mol) = 0.05 mol÷ n of NaOH = 2 (gm)

هذا يعني أن عدد مولات القاعدة = 0.05 مول وتكافئ 2 جرام.

وبما أن 1 مول من الحمض يتفاعل مع 1 مول من القاعدة فيمكن الاستنتاج بأن 0.05 مول من القاعدة تتفاعل مع 0.05 من الحمض.

والآن يمكن حساب كمية الحمض من معرفة عدد مولاته ووزنه الجزيئي من الرمز الكيميائي له HCl الذي يساوي 36.5 كالتالي:

M. wt. (36.5 gm/mol)÷n of HCl (0.05 mol) = wt. (gm)

إذا (wt.(gm = وزن حمض HCl = 0.05 × 36.5 = 1.825 جم

ولنعود للمعادلة الرمزية السابقة:

1 mol HCl + 1 mol NaOH → 1 mol NaCl + 1 mol H2O

فنجد أن :النواتج المتفاعلات

0.05 mol0.05 mol 0.05 mol 0.05 mol

2 gm1.825 gm ? gm ? gm

ولكي نطبق قانون بقاء أو حفظ المادة على التفاعل يجب أن تكون مجموع كتلة النواتج تساوي مجموع كتلة المتفاعلات والتي هي تساوي 3.825 = 2 gm + 1.825 gm جم وزنة الملح = 0.05 × (23+35.5) = 2.925 جم

وزنة الماء = 0.05 × (16 + 2) = 0.9 جم

نجد أن مجموع النواتج = 2.925 + 0.9 = 3.825 جم يساوي مجموع المتفاعلات وبهذا نكون حققنا قانون حفظ المادة . ونكمل المعلومات على مخطط التفاعل الرمزي كالتالي:

1 mol HCl + 1 mol NaOH ⟶ 1 mol NaCl + 1 mol H_2O

↓ ↓ ↓ ↓

فنجد أن : النواتج المتفاعلات

0.05 mol0.05 mol 0.05 mol 0.05 mol

2.925 gm2 gm1.825 gm 0.9 gm

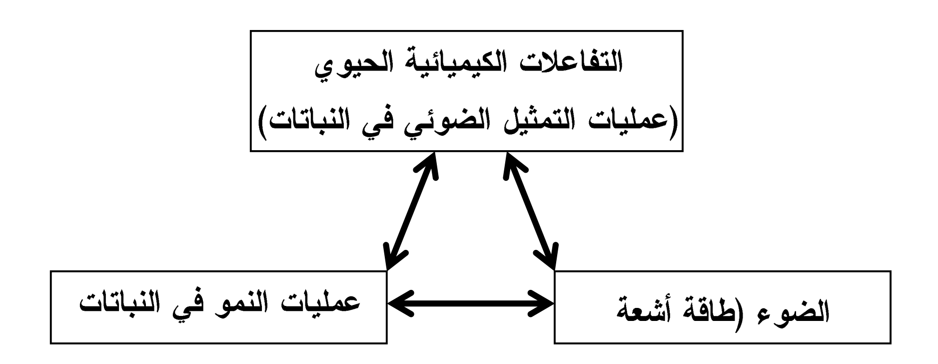
وبالباب الثاني سيتم عرض أغلب الحسابات الكيميائية الضرورية في علم الكيمياء بهذا الكتاب ، كما توجد العديد من المسائل الحسابية الكيميائية بكتاب "مسائل وحلول واختبار من متعدد في ...".

4.1 الخواص الفيزيائية والخواص الكيميائية :

نعلم من دراساتنا السابقة أن تحويل الماء من الحالة السائلة للحالة البخارية بالتسخين طبعاً يعتبر تفاعل فيزيائي لأن إذا تم تبريد البخار سيعود للماء هذا يدل على عدم حدوث كسر بين الروابط الكيميائية التي تربط الذرات فيما بينها في جزئ الماء. ولكن إذا قمنا بتحلل الماء كهربيا فإننا نجد تحول الماء إلي غاز أكسجين O_2 وغاز هيدروجين H_2 فهذا يدل على حدوث كسر بين الروابط الكيميائية التي تربط ذرات جزئ الماء مع بعضها البعض والذي يؤكد ذلك هو أن الخواص الكيميائية وكذلك الفيزيائية لنواتج تحلل الماء كهربيا تختلف اختلافاً كلياً عن الخواص الكيميائية والفيزيائية للماء . كما هو موضح في الشكل أعلاه.

5.1 الطاقة :

نعلم أن الإنسان لا يستغني عن الطاقة في حياته ،وبدون طاقة لن توجد حياة على الأرض وأول ما نلاحظ هي الطاقة الشمسية التي وهبنا إياها خالق الكون عز وجل. فهل هناك علاقة منظومية تربط حرارة أشعة الشمس التي تصل للأرض خلال النهار وعلم الكيمياء؟ نعم وألف نعم ولكن ما شكل هذه العلاقة ؟ الإجابة على هذا السؤال تكمن في التالي كالمثال توضيحي: هل تحدث عملية النمو في النباتات بدون عملية التمثيل الضوئي ؟ وهل تتم عمليات التمثيل الضوئي في النباتات في معزل عن ضوء الشمس؟ الإجابة عن هذين السؤالين أن تعلم أنها لا . وهل تعتبر عمليات التمثيل الضوئي هي في الأصل تفاعلات كيميائية حيوية؟ الإجابة نعم . هذا يحقق العلاقات المنظومية التالية بين الثلاثة عناصر وهي النمو – الضوء – التمثيل الضوئي (تفاعلات حيوية).

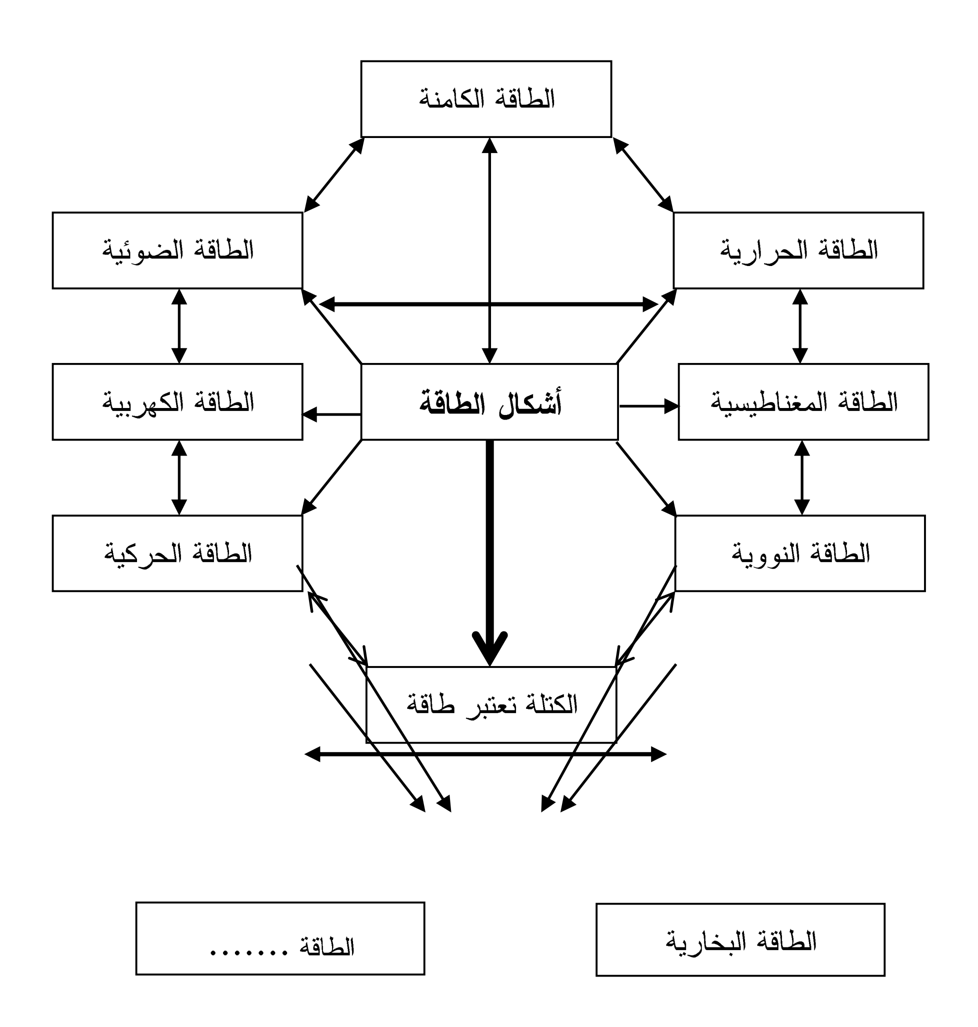


نعلم أن غاز ثاني أكسيد الكربون CO2 من العناصر الضرورية لحدوث التمثيل الضوئي في النباتات وكذلك الماء والأملاح والضوء (الطاقة الضوئية). فما دخل التفاعل الكيميائي الحيوي هنا في عملية التمثيل الضوئي؟ هنا مربط الفرس .....

نعلم أن كل من CO2 والماء H2O وبعض الأملاح تتحول في وجود الضوء إلي مواد كربوهيدراتية وبروتينات وليبيدات داخل النبات ، وتعبر هذه هي مواد البناء الأساسية أو تسمي بعملية النمو في النباتات . الآن نتمعن هل حدث كسر كيميائي للروابط الكيميائية للمتفاعلات في كل من CO2 و H2O ؟ نعم .

إذا تعتبر عمليات التمثيل الضوئي تفاعلات كيميائية في الأصل ويطلق عليها حيوية لأنها تحدث داخل الكائن الحي وهو النبات وتمسي بتفاعلات كيميائية فقط إذا حدثت خارج الكائن الحي أي في المعمل الكيميائي أو المصنع أو..... الخ.

ونعلم أن للطاقة أشكال مختلفة كثيرة منها الطاقة الحرارية – الطاقة الضوئية – الطاقة الكهربية – الطاقة الحركية (الديناميكية) – الطاقة المغناطيسية – الطاقة النووية – الطاقة اليدوية – الطاقة ..... الخ. والمنظومة توضح العلاقات التي فيما بين هذه الطاقات التي هي في الأصل من مصدر واحد وهو خالقها عز وجل.


الطاقة الكامنة
الطاقة الضوئية
الطاقة الحرارية
الطاقة الكهربية
أشكال الطاقة
الطاقة المغناطيسية
الطاقة الحركية
الطاقة النووية
الكتلة تعتبر طاقة
الطاقة ....
الطاقة البخارية

نلاحظ من تصميم المنظومة أعلاه أنها تعبر عن وجود علاقات منظومية تربط كتلة المادة بالأشكال المختلفة للطاقة في منظومة متكاملة سخرها العزيز الجبار للإنسان أن يستعملها على الأرض في معيشته. فنجد أن مادة الفحم تحتوي على طاقة كامنة وحين يتم حرق كتلة معلومة من الفحم نحصل على مقدار من الطاقة الحرارية يعتمد على كمية الفحم المستخدم. وهذا يحقق قانون أينشتاين. كما أستطاع الإنسان من تسخين الماء ليحصل على الطاقة بخارية التي توضع في خزانات مضغوطة وذلك لتحويلها لطاقة حركية ديناميكية لتشغيل القطارات قديماً. وأستمر التطور العلمي ليصل حالياً لتشغيل القطارات بالطاقة النووية.

الآن نلقي الضوء على ماهية العلاقة بين علم الكيمياء والطاقة ، فليعلم الجميع أن تطبيقات أي علم من العلوم الدنيوية تحتاج للطاقة في احدي أشكالها الموضحة أعلاه. فبالتالي تكمن العلاقة بين الطاقة وعلم الكيمياء في أن التفاعل الكيميائي لا يحدث إلا إذا حدث كسر روابط و/أو تكوين روابط كيميائية وهذا يحتاج لمقدار من الطاقة تناسب مقدار طاقة كسر الروابط و/ أو طاقة تكوين الروابط.

ومن هذا المنطق نجد أن علم الكيمياء يحتاج لجميع أشكال هذه الطاقات المشار لها أعلاه. حيث سيتم حساب الطاقة الحرارية في الكيمياء الحرارية والطاقة النووية في علم الكيمياء الإشعاعية والطاقة الديناميكية والحرية في علوم الكيمياء الفيزيائية والطاقة البخارية في فرع علوم الكيمياء الغازية و....... الخ. فهذا يدل على أن لا وجود للكيمياء إذا كانت غير مرتبطة بالعلوم الأخرى مثل الرياضيات وذلك لإجراء المسائل الحسابية واللغة العربية

لكي نعبر عن نتائج التجارب الكيميائية والاستنتاجات. وعلم الفيزياء والأحياء والتطبيقات الصناعية وخلافه.

ومثال آخر يوضح التطبيق العملي في الحياة بين الطاقة الكهربية وسلك النحاس كالتالي:

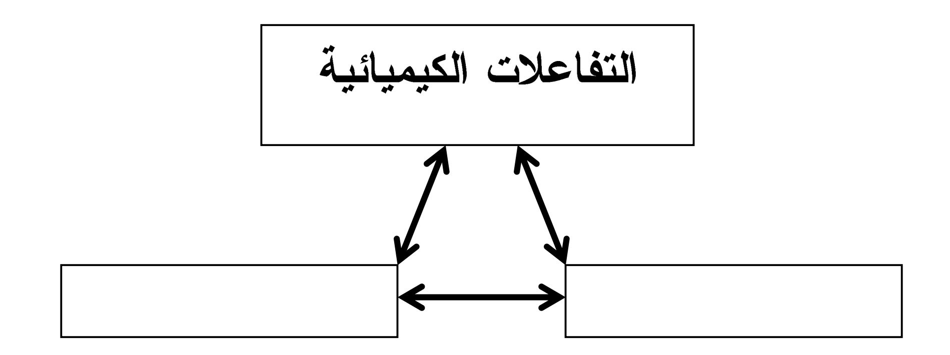
يوجد في المنازل – المصانع – المحلات - .... الخ أسلاك نحاسية يسير فيها التيار الكهربي فكيف توصل الإنسان لهذا ؟ نحج في استغلال الطاقة الكهربية في الرقي بمستوي معيشته وذلك عن طريق مجهودات الباحثين والمفكرين على السواء (تعتبر كوادر بشرية) باستخراج النحاس من الطبيعة (وتعتبر كوادر طبيعية)

وتنقيته وتشكيله في الصناعة على هيئة أسلاك (وهذا يربط الصناعة بكيمياء المعادن) – علم الفيزياء والهندسة توصلوا لاكتشاف الكهرباء والكيميائي توصل لمعرفة المعادن جيدة للتوصيل الكهرباء مثل النحاس.هذا كلام ممتاز ولكن ما هي علاقة كل هذا مع الطاقة؟ الآن نستطيع القول إذا تم تمرير مقدار كبير من الطاقة الكهربية في سلك نحاس سمكه ضئيل ... ماذا تتوقع حدوثه ؟ بالطبع سوف ينقطع التيار الكهربي فورا بانقطاع سلك النحاس. إذن نحن في حاجة لحساب الطاقة الكهربية بأي وحدة تدل على مقدار هذه الطاقة بالأمبير أوالفولت أو.... وقوة تحمل السلك النحاسي استنادا لسماكته ونقاوته. وفي هذا المقرر سوف نتعرض لأغلب أشكال الطاقة وسيتم حساب بعضها عن طريق معادلات رياضية تطبق على أنواع مختلفة من التفاعلات الكيميائية البسيطة.

6.1 التفاعل الكيميائي :

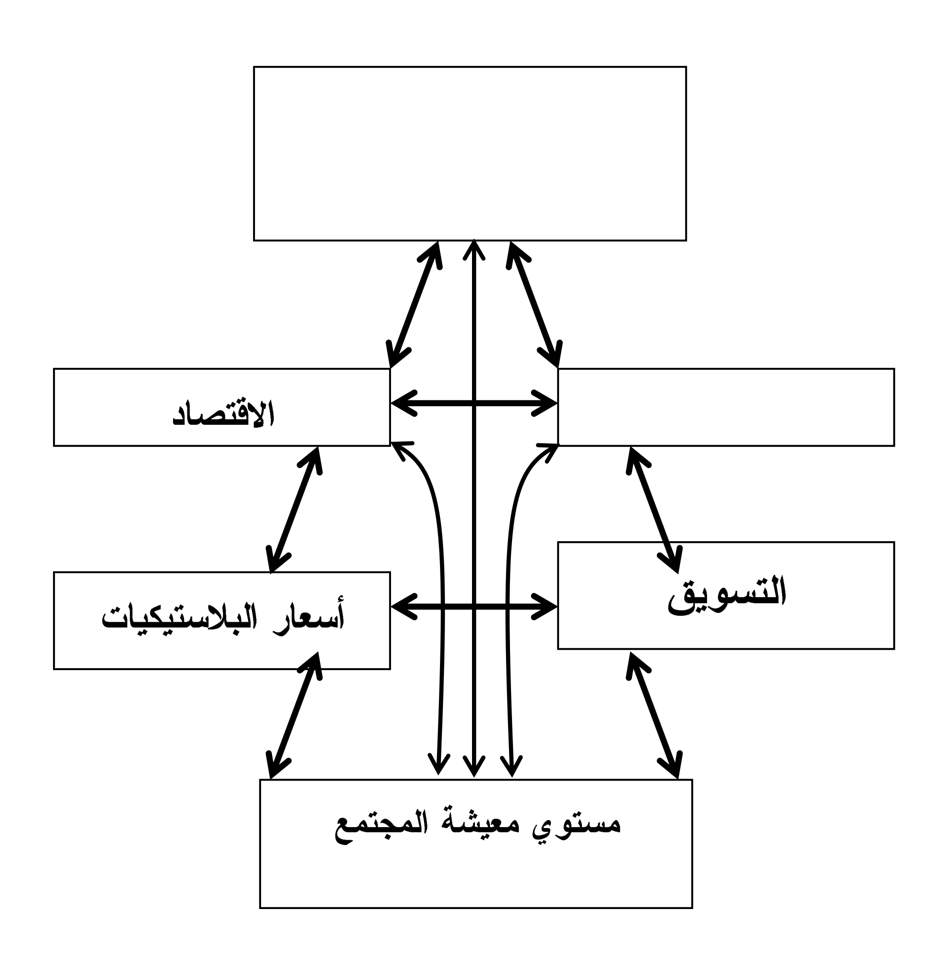
سبق وذكرنا ماهية التفاعل الكيميائي بأنه تفاعل يحدث بين المتفاعلات ويعطى نواتج نتيجة اختلاف طاقات كسر روابط المتفاعلات وطاقات تكوين الروابط في النواتج. إذا يمكن حساب فرق الطاقة بين مجموع طاقات المتفاعلات ومجموع طاقات

النواتج وهذا يحدث عن طريق معرفة طاقة كل رابطة في المتفاعلات والنواتج. والآن نود أن نوضح العلاقة الترابطية بين أهمية التفاعلات الكيميائية والصناعة وعلاقتهما المنظومية باقتصاد الدولة كما هو موضح بالمنظومة التالية :



تحتاج الدولة إلي كل من الموارد البشرية والممثلة بالخبرات والمفكرين والعلماء وما في حكمهم وإلي الموارد الطبيعية مثل البترول والنباتات والمعادن والأمطار و.....الخ. وألان دعنا نأخذ مثال واقعي من حياتنا بالمملكة العربية السعودية (حفظها الله ورعاها). من مشتقات البترول (الذهب الأسود) مواد كيماوية تستخدم في صناعة البلاستيكيات. نستنتج من ذلك أن إذا كانت تكلفة هذه المواد وتفاعلاتها لإنتاج البلاستيكيات معقولة اقتصاديا وتصنيعها من مواد تعتبر مشتقات بترولية معقول اقتصاديا فهذا ينعكس على ثمن بيعها في الأسواق المحلية بالمملكة وتصديرها كذلك. هذا يدل على أن العلاقة بين التفاعلات الكيميائية والصناعة والاقتصاد علاقة قوية تنعكس على معدل أسعار المنتجات ومعدل المستوي المعيشي للمجتمع. فإذا كان المستوي المعيشي للمجتمع على مقدرة لشراء هذه المنتجات فهذا يدل على أن تكلفة المواد الكيميائية التي تتفاعل مع بعضها البعض في تفاعلات كيميائية بالصناعة لإنتاج

سلع تجارية مناسبة للبيع في الأسواق. هنا نجد أننا تعرضنا بجانب أهمية التفاعل الكيميائي والصناعة والاقتصاد إلي كل من: (1) تسويق المنتجات (2) ومستوي معيشة المجتمع (3) وأسعار بيع المنتجات التجارية :



أغلب العناصر التي في هذه المنظومة تعتمد على تكلفة المواد الأولية التي تدخل في التفاعلات الكيميائية والتكلفة الكلية الصناعية من آلات وعمالة و....الخ. ويكون العلم لجميع طلاب جامعات المملكة بان الله وهبنا في جزيرتنا العربية كل من

الطاقة البشرية والطاقة الطبيعية فأنتم الطلاب تعتبروا الطاقة البشرية المفكرة المستقبلية لتسخير الطاقة الطبيعية (الكامنة في الموارد الطبيعية) لإنتاج منتجات ترفع من مستوي معيشة مجتمعنا بالمملكة. كما أن المملكة تتطلع لزيادة نمو التنمية الوطنية ، وهذا لن يحدث بدون نوعية مخرجات جامعات المملكة التي يجب أن تتسم بالفكر والعقلانية والحكمة في العمل الجاد والتمعن في أهمية وتطبيقات التفاعلات الكيميائية بالنسبة للدارسين لمادة الكيمياء من قسم الكيمياء أو الهندسة أو الزراعة أو الطب أو الصيدلة أو.....الخ. كما أن هناك علاقة منظومية بين هذه التخصصات وعلم الكيمياء العضوية سيتم إبرازه في الباب الأخير من هذا المرجع للاستفادة العامة لرفع من تميز نوعية الخرجين من جامعاتنا بمملكتنا الحبيبة التي يجب أن ننتمي لها ونوقرها ونخلص العمل لها ،

وسيكون (إن شاء الله) هو العامل الأساسي لتميز مستوي وجودة معيشة مجتمعنا الإسلامي بين مجتمعات العالم.

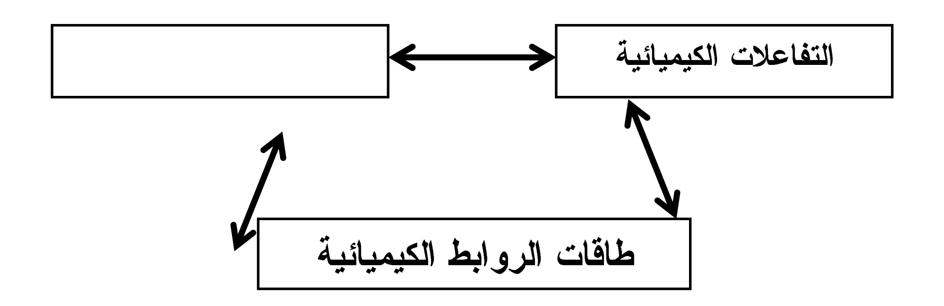
7.1 الروابط الكيميائية :

كما ذكرنا سابقا أن التفاعل الكيميائية يحدث نتيجة كسر و/أو تكوين روابط كيميائية.

فحدوث الكسر أو التكوين يكون نتيجة طاقة فعالية المتفاعلات وطبيعة المواد الناتجة من التفاعل. فنحن نعلم (سبحان الله) أن كل من على الأرض في حركة مستمرة للوصول للاستقرار وهذا يحدث عندما تكون المادة في مستوي طاقي منخفض مثل الماء في صورة الثلج تكون جزيئاته قريبة جدا من بعضها البعض وفي حالة مستقرة نتيجة وجود قيود في حرية حركة الجزيئات هذا ما دامت الطاقة خارجها بمعني أن الماء معزول عن الحرارة الخارجية أي الثلج في بيئة حرارية صفر أو أقل. وعند تعرض الثلج للحرارة تدخل هذه الحرارة بين الجزيئات لتزيد من المسافة بينها مما يؤدي لتحويل الثلج

لسائل ، وإذا زادت الحارة تزداد المسافة بين الجزيئات ليتحول السائل لبخار مائي ، هذه تعتبر ظاهرة طبيعية.

والفرق بين طاقات الروابط الكيميائية في المركبات الكيميائية تسيطر وتتحكم بشكل مباشر على مسارات التفاعلات الكيميائية وحسب ظروف التفاعل الكيميائي. والمنظومة التالية تبرز علاقات منظومية فيما بين:



فنجد أن بعض المتفاعلات الكيميائية عند مزجها مع بعضها البعض وهي في الصورة السائلة و/أو الصلبة مثلاً داخل إناء زجاجي وعند درجة حرارة الغرفة ويضاف حافز لهم أو.....فيطلق على هذه العوامل بظروف التفاعل.

نشاهد:

(1) حودث فوران

(2) وتصاعد غاز

(3) وزيادة درجة حرارة إناء التفاعل بشكل سريع جداً

نتيجة المشاهدة:

تدل على حدوث تفاعل كيميائي عنيف قد يصل لدرجة الانفجار وانتشار أجزاء الزجاج والمواد الغازية الناتجة في الجو ... هذا قد يعمل على حدوث أضرار سامة على الإنسان أو البيئة بشكل عام من المواد الغازية الناتجة أو جروح من انتشار أجزاء

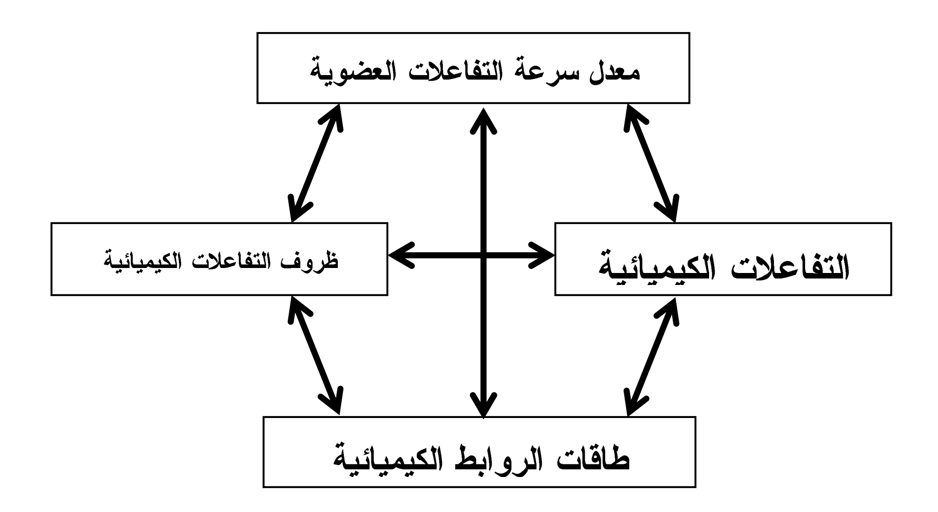
الإناء الزجاج المنكسر نتيجة زيادة درجة حرارته وضغط الغاز المتصاعد من التفاعل.

الآن نقول لماذا حدث هذا التفاعل بشكل عنيف وقد يصل للانفجار بالرغم من أن ظروف التفاعل كانت عند درجة حرارة الغرفة.

نستنتج من هذه النتيجة:

أن التفاعل طارد للحرارة لأن مجموع طاقات روابط المتفاعلات اكبر بكثير من مجموع طاقات المواد الناتجة . ما علاقة حدث التفاعل الكيميائي بطاقات الروابط ؟ الإجابة تكمن في مقدار الطاقة الحرارية خلال مزج المتفاعلات كانت كافية لحدوث كسر بين الروابط التي تربط الذرات في كل جزئ من جزئيات المتفاعلات. هذا الكسر ولد طاقة كبيرة جزء صغير منها يكفي لتكوين روابط جديد بديلة عن ما كسرة في النواتج وباقي الطاقة تخرج من وسط التفاعل على هيئة طاقة حرارية. ويمكن التحكم في ظروف هذا التفاعل بأن نبرد المتفاعلات خلال مزجها ، فبالتالي نجد أن معدل سرعة التفاعل تقل ويترتب على ذلك ملاحظة صعود الغازات الناتجة وارتفاع الحرارة يحدث ببطء يعتمد على معدل تبريد المتفاعلات خلال تفاعلها مع بعضها البعض. ومثال آخر نجد أن بعض المتفاعلات عندما نمزجها مع بعض لا نشاهد أي تغير إلا إذا تم تسخين هذا المزيج فنشاهد مثلا زيادة في درجة حرارة التفاعل أو العكس. هذا يعتمد في المقام الأول والأخير على مقدار الطاقة الكامنة الكلية للمتفاعلات والتي تتمثل بطاقات الروابط في بين ذرات جزيئاتها.

ومما سبق نلاحظ كذلك أن معدل سرعة التفاعل الكيميائي تعتمد على الظروف التي يجرها فيها التفاعل الكيميائي. وهذا العنصر يمكن إضافته في المنظومة السابقة كالتالي:



الكيمياء العضوية :

تم تقسيم التفاعلات الكيميائية إلى نوعين رئيسيين بصورة عامة هما التفاعلات العضوية والتفاعلات المعدنية ومثال على كل حالة هو:

مادة عضوية مثل بروتين أو سكر أو ... co_2 + H_2O + طاقة(1)

حمض معدني HCl + قاعدة NaOHملح الطعام NaCl + ماء (2)

التفاعل (1) : تفاعل عضوي لا يحدث إلا بالتسخين ومعدل سرعة تفاعله بطيئة جدا بالمقارنة بـالتفاعل(2) : تفاعل غير عضوي (تفاعل معدني) يحدث عند درجة حرارة الغرفة في جزء من الثانية الواحدة.

هذا يدل على أن طاقات كسر الروابط في المتفاعلات تعتمد على طبيعة هذه المتفاعلات فنجد أن التفاعل العضوي (1) لا يحدث عند ظروف معينة وهي التسخين لدرجة الحرق ويأخذ وقت أطول بكثير ومعدل سرعة بطيئة بالمقارنة للتفاعل اللاعضوي المعدني حيث يحدث عند درجة حرارة الغرفة وبمعدل سرعة رهيبة.والمنظومة السابقة ينطبق عليها هذين التفاعلين....

هذا إذا تمعنا العلاقات بين الأربعة عناصر الأساسية وهي :

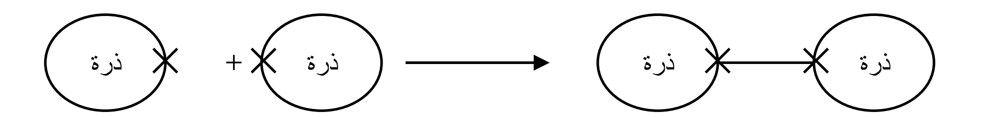
(1) التفاعل الكيميائي. (2) طاقات الروابط الكيميائية.

(3) ظروف التفاعلات الكيميائية . (4) معدل سرعة التفاعلات الكيميائية

وهنا لكي نتعرف على مقدار طاقة الروابط التي تتحكم في مسار التفاعلات الكيميائية يفضل أن نعرف أنواعها أولاً وكيف تتكون في صورة مدارات جزيئية تربط الذرات فيما بينها داخل الجزيء. ثم يلي ذلك التعرف على طاقاتها ويلي ذلك حساب هذه الطاقات لمعرفة هل التفاعل يعتبر طارد للحرارة (أي الحرارة أحدي نواتج التفاعل) أو ماص للحرارة (أي الحرارة أحدي المتفاعلات).

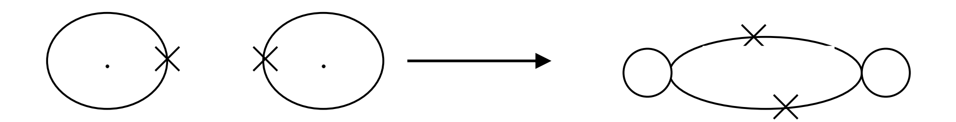
أنواع الروابط الكيميائية هي : روابط تساهمية (روابط سيجما وروابط باي) - روابط أيونية - روابط تناسقية. وتشترك جميع الروابط الكيميائية في أن أي رابطة كيميائية تتكون من إلكترونيين مهما كان نوعية هذه الرابطة.

فالرابطة التساهمية بين أي ذرتين تتكون من مشاركة كل ذرة بإلكترون كالتالي.

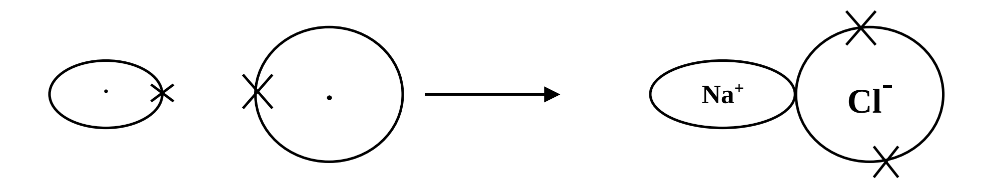


حيث : ــــ تمثل الرابطة بين الذرتين

ويوجد داخل الكثافة الإلكترونية الممثلة بالإلكترونيين المشار لهما بالشكل بعلامة x نواتي الذرتين . وتسمي هذه الكثافة الإلكترونية بالمدار الجزيئي الذي يطلق علية باسم الرابطة الكيميائية بين الذرتين. لذا نوضحها بإشارة الشرطة __ التي تربط الذرتين مثلا بين ذرتي الهيدروجين H __H كالتالي:



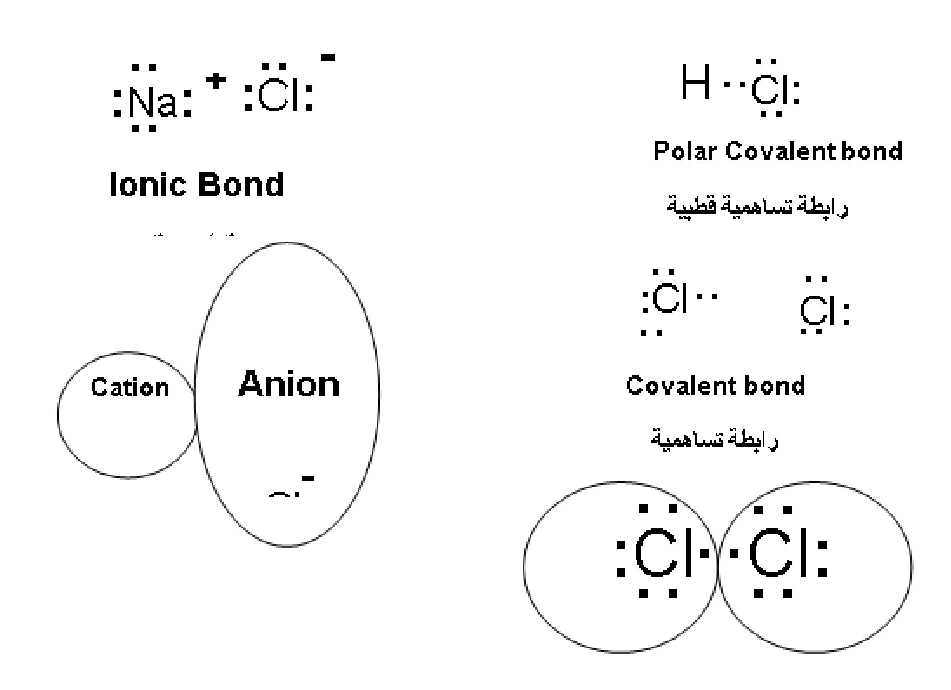
أما الرابطة الأيونية فهي تتكون بين ذرتين عندما ينتقل إلكترون من أحدي الذرتين إلي الذرة الأخرى مثل الرابطة الأيونية بين ذرتي الكلور Cl و الصوديوم Na ، فنجد أن ذرة الصوديوم تمنح إلكترونها الأخير وتتحول لأيون موجب وتكتسب ذرة الكلور هذا الإلكترون لتصبح أيون سالب مرتبط برابطة أيونية قوية مع أيون الصوديوم الموجب كالتالي:



الرابطة الأيونية   ذرة كلور ذرة صوديوم

وعموما تعتبر طاقة كسر الروابط الأيونية أعلى بكثير من طاقة كسر الروابط التساهمية.

وأغلب المركبات العضوية تحتوي على روابط تساهمية أما المركبات غير العضوية فتحتوي كلها على روابط أيونية. ويمكن تمثيل الروابط التساهمية والأيونية بإشكال لويس كالتالي.



وتوجد نوعين من الروابط التساهمية وهما رابطة تساهمية سيجما والأخرى رابطة تساهمية باي. وتعتبر طاقة الرابطة سيجما 83 كيلو سعر حراري لكل مول أعلى من طاقة الرابطة باي 64 كيلو سعر حراري لكل مول (Kcal/mol).

ونظرية المدارات الجزيئية ونظرية التهجين توضح الفرق بين تكوين كلا الرابطتين سيجما وباي. وسوف يتم توضيح ذلك بالباب الرابع. والباب الأخير من الكتاب يوضح تسمية المركبات العضوية وأنواع التشكيلات البنائية والفراغية للمركبات العضوية وبعض تفاعلات الكيمياء العضوية.

9.1 الوحدات والقياسات :

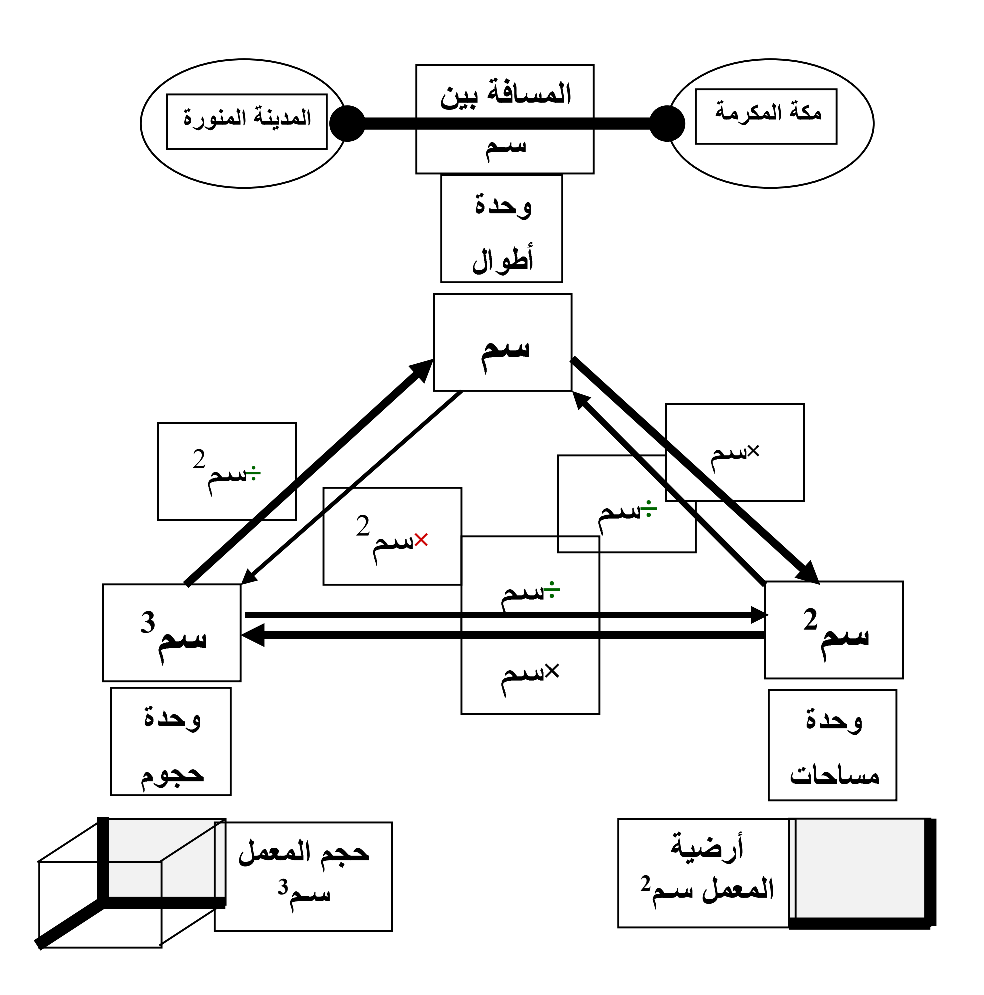
تم إتباع الوحدات المترية عالمياً من واقع اتفاقات المنظمة المحلية للقياسات والتقنية national Institute of Standards and Technology(NIST) الأمريكية ، ولاجتماع آراء العلماء بالعالم على استعمال الوحدات المترية عن طريق (National Bureau of Standards)NBS عام 1964م . وتم تعميم الوحدات المترية عالميا ، واستعمل النظام العالمي للوحدات International System of Units(SI) لسبعة وحدات كالتالي:

الأطوال بالمتر - الكتلة بالكيلوجرام - الزمن بالثانية - التيار الكهربي بالأمبير - درجة الحرارة بالكلفن كمية المادة بالمول - Luminous intensity بالـ candela(cd) .

وأعتمد الوحدات على المترية والنظام العلمي للوحدات SI على أساس أنها من مضاعفات العشرة كالتالي.

وحدات الكتلة	وحدات الأطوال
1 طن Tonne = 1 x 103 كلجم1	كيلو جمKg = 1 x 103 جم
1 ملجم mg = 1 x 10-3 جم	1 ميجا مترMm = 1 x 106 متر m
1 ميكروجم ug = 1 x 10-6 جم	1 كيلو مترKm = 1 x 103 متر m
1 نانوجم ng = 1 x 10-9 جم	1 دسي متر dm = 1 x 10-1 متر m
1 بيكوجم pg = 1 x 10-12 جم	1 سم cm = 1 x 10-2 متر m
وحدات الحجوم	1 ملم mm = 1 x 10-3 متر m
1 مل = 1 سم(cm3)3 = 10-3 لتر L	1 نانومتر mm = 1 x 10-6 متر m
1 م3 = 106سم3 = 103 لتر L	1 أنجستروم mm = 1 x 10-9 متر m

وتوجد علاقة منظومية بين الأطوال والمساحات والحجوم موضحة بالمنظومة التالية:



ومن وحدات المساحة والحجوم نستطيع تذكر معادلة حساب المساحات والحجوم من منطلق علاقتهما بوحدة الأطوال. والمساحات تكون عموماً على البعدين 2D أي على المستوي

وتحسب من قيم الأطوال على محورين س ، ص (x , Y) ويطلق عليها الطول في العرض.

أما حساب الحجوم فتعتبر على ثلاثة أبعاد 3D أي خارج من المستوي وتحسب من قيم الأطوال على الثلاثة محاور وهي X , Y, Z (س ، ص ، ع).

أما ما يخص بالوزن فيوجد معيارين هما :

الكتلة Mass : ويعبر عن كمية المادة فقط المراد معرفة كتلتها.

الوزن Weight : ويعبر عن مقدار جذب الجاذبية الأرض gravitational attraction لكمية المادة المراد معرفة وزنها.

وعندما نتعامل مع الأعداد الضخمة جدا والتي تحتوي على العديد من الخانات مثل 134000000000 أو ضئيلة جدا مثل 0.000000058 يفضل استعمال طريقة مختصرة للخانات العلمية Scientific Notation بأن تكون في الصورة التالية : بالنسبة للعدد الضخم يمثل بـ 1.34 x 1011 والعدد الضئيل يمثل بـ 5.8 x 10-8 .

ونستخدم الأرقام المعنوية لمعرفة مدي الخطأ في الوزنة مثلا أو عند قياس طول معين أو حجم معين ، فنلاحظ أن أخر رقم على اليمين يطلق علية رقم الشك. ومثال توضيحي على ذلك هو عندما نزن مادة ونجد وزنتها 1.4532 جم على ميزان حساس يحتوي على خمسة أرقام عشرية، فنلاحظ أن الرقم الأخير في العدد هو رقم 2 وهو يعتبر رقم الشك ويدخل ضمن الأرقام المعنوية ويمكن إجراء عملية التقريب له فنجد الرقم أقل من خمسة فيتم إهماله ، أما إذا كان هذا الرقم خمسة أو أعلى فيتم إهماله مع رفع الرقم التالي بمقدار واحد مثل 1.457 فهنا رقم الشكل 7 فيمكن إهماله مع رفع

الرقم التالي وهو 5 بمقدار واحد ليصبح العدد 1.46ويحتوي هذا العدد على ثلاثة أرقام معنوية وهنا يجب مراعاة حساسية الميزان المستخدم.

أما إذا استخدم ميزان حساس يحتوي على خمسة أرقام عشرية لقياس الوزنة 1.4532 جم فسوف نحصل على الرقم الدقيق بدلا من الرقم 2 الأخير على اليمين وهو يتراوح من 1 إلى 9، ويكون الرقم الخامس هو رقم الشك ، فوجد عمليا أن العدد أصبح أدق 1.45380 جم

ويكون هذا العدد مكون من ستة أرقام معنوية والرقم صفر هو رقم الشك ..... وهكذا.

ويحتوي كتاب "مسائل وحلول على العديد من الأمثلة وطريقة شرح إيجاد الأرقام المعنوية للأعداد المجموعة أو المطروحة أو المضروبة أو المقسومة.

وقاعدة معرفة الأرقام المعنوية لناتج الجمع والطرح يجب أن تساوي نفس الأرقام العشرية الأقل التي تحتوي أحدي الأعداد المراد جمعها أو طرحها.

مثال: (أ) قم بجمع العدد 24.82 مل و 12.6 مل .

(ب) وطرح 35.3462 من 43.69.

الحل : (أ) 24.82 + 12.6 = 37.42 وهنا يتم إهمال رقم الشك 2 ليصبح ناتج الجمع 37.4 يحتوي على ثلاثة أرقام عشرية (ويظهر العدد في الآلة الحاسبة 37.42 .

(ب) 43.69-35.3732 = 8.3168 ويتم تقريب هذا الناتج بشكل أن يحتوي على رقمين عشريين فقط مثل العدد الذي يحتوي على أقل أرقام عشرية ضمن الرقميين المطروحين،

أي يصبح الناتج 8.32 بعد إهمال الرقمين 6 و 8 مع إجراء عملية التقريب ليصبح الناتج يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية فقط (ويظهر الناتج على الآلة الحاسبة 8.3168).

وقاعدة معرفة الأرقام المعنوية لناتج القسمة والضرب يجب أن تساوي نفس الأرقام المعنوية لأصغر عدد من الأعداد المراد ضربها أو قسمتها.

مثال : أحسب مساحة أرض طولها 10.34 متر وعرضها 4.78 متر ؟

الحل : ينظر لوحدات الطول والعرض إذا كانت مختلفة يتم عمل تحويلات الوحدة. ثم يتم حساب المساحة كالتالي : المساحة = الطول بالمتر × العرض بالمتر = 10.34 م × 4.78 م = 49.4252 م2 ويتم تقريب ناتج الضرب بشكل أن يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية فقط ليصبح 49.4 م2 وذلك بإهمال كل من الأرقام 2 و 5 و 2 دون التقريب لأن الرقم المهمل أقل من 5 . (ويظهر ناتج الضرب على الآلة الحاسبة 49.4252).

وننظر للمثال التالي وذلك لتوضيح الإستراتيجية المستعملة في حل المسائل بكتاب "مسائل وحلول واختيار من متعدد في أسس الكيمياء العامة" التي استعمل فيها طريقة معامل الوحدة Unit Factor Method أو تسمي بطريقة التحليل ألبعدي Dimensional Analysis .

مثال : احسب قيمة المقدار 2.39 ميل بوحدة الأنش مع حساب الأرقام المعنوية في الناتج.

الحل : لكي نصل لحل الصحيح يفضل تحويل وحدة الميل للعدد إلى وحدة القدم ثم لوحدة الأنش المطلوبة بالمثال. Mile = feet = inch وقيم التحويلات هي:1 mile = 5280 feet و 1 feet = 12 inch على ضوء هذه المعطيات يتم تصميم المعادلة الرياضية التي تحتوي على أعداد التحويلات مقرونة بوحداتها باستخدام المقص على النحو التالي:

1.00 mile5280 feet

x feet 2.39 mile

$$x = \frac{2.39\,\text{mile} \times 5280\,\text{feet}}{1\,\text{mile}} = 126192\,\text{feet}$$

1.00 feet 12 inch

inch 126192 feet

$$x = \frac{126192\,\text{feet} \times 12\,\text{inch}}{1\,\text{feet}} = 1514304\,\text{inch}$$

وهنا ننظر لتشطيب الوحدات بالمعادلتين السابقين فهذا يعتبر منطقي لأن الوحدة المتبقية هي المطلوبة، وهذا يزيد من التأكد على سلامة التطبيق الرياضي السليم لحل المثال. أما إذا قمنا بحل المثال بدون وضع الوحدات بالقرب من كل عدد فيوجد احتمال للخطأ

وذلك لعدم توفر طريقة أو إستراتيجية للتأكد من سلامة وحدة ناتج المعادلة الرياضية. لذا يفضل إضافة الوحدة بجانب كل عدد بالمعادلات الرياضية ثم يلي ذلك تشطيبها حسب القواعد الرياضية المعمول بها والتأكد من الوحدة أو الوحدات المتبقية وهي التي تعتبر وحدة أو وحدات الناتج.

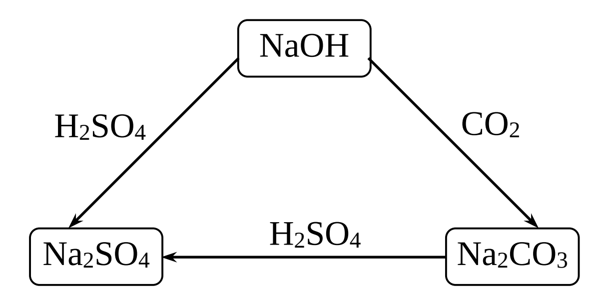
بما أن المقدار بالمثال يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية فبالتالي يجب أن يتم تقريب الناتج ليحتوي على ثلاثة أرقام معنوية فقط ليكون 1.51 x 106 (ويظهر على الآلة الحاسبة 1514304). أما أعداد التحويلات لا تأخذ بالاعتبار في تحدد العدد المحتوي على أقل أرقام معنوية بحكم أنها أعداد تحويل الوحدات ولكن يأخذ بالاعتبار العدد الناتج من القياسات العملية وفي هذا المثال هو الطول المحسوب بوحدة الميل ويحتوي على ثلاثة أرقام معنوية أي أن الناتج يجب أن يحتوي هو الآخر على ثلاثة أرقام معنوية. ونعلم أن أي العشرة المرفوعة بأس أي عدد لا تدرج ضمن الأرقام المعنوية بمعني أن الناتج 1514304 يحتوي على 7 أرقام معنوية ولكن يتم تقريبه للرقم 1510000

وهذا العدد كذلك يحتوي على 7 أرقام معنوية ، ولكي يحتوي على ثلاثة ويكون معبر عن نفس العدد يتم إظهاره كالتالي: 1.51 x 106 وهذا العدد يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية فقط لأن لا يحسب الـ 10x ضمن الأرقام المعنوي 0أنظر كتاب "مسائل وحلول واختيار من متعدد....".

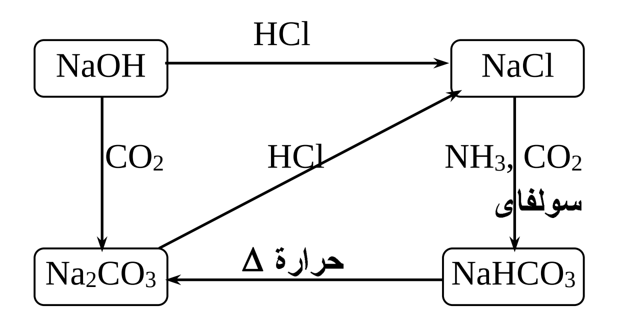
ويحتوي كتاب "مسائل وحلول ....." على القواعد التي تستخدم رفي التعرف على الأرقام المعنوية ويحتوي الكتاب كذلك على العديد من المسائل الخاصة بحساب النسبة المئوية Percentage وقيم الكثافة والكثافة النوعية Specific gravity للمواد السائلة وقياس المحتوي الحراري وإيجاد قيم درجات الحرارة بوحدة الكلفن.

10.1 المنظومة المعملية :

يمكن تمثيل التفاعلات الكيميائية على هيئة تفاعلات منظومية بدلا من التفاعلات الخطية وذلك برسم منظومة العاقة بين كل من هيدروكسيد الصوديوم - كربونات الصوديوم - كبريتات الصوديوم.



وكذلك بين كل من : بيكربونات صوديوم - كربونات صوديوم - كلوريد صوديوم - هيدروكسيد صوديوم.

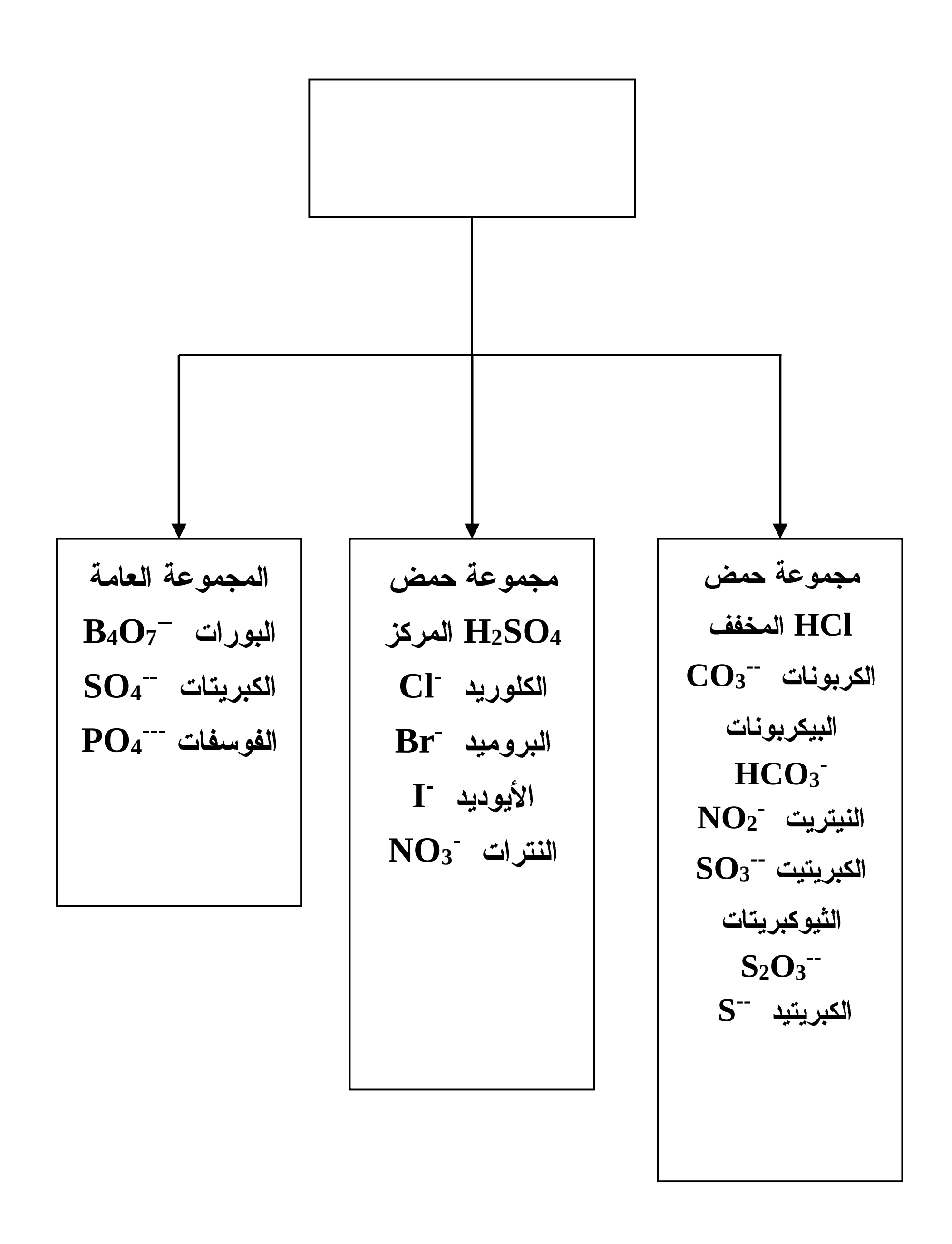


فنلاحظ في المنظومتين السابقة أننا تمكنا من الاستفادة من خواص بعض الأحماض والقواعد والأملاح في إجراء عدة تفاعلات استبدالية منظومية ، يمكن تطبيقها عملياً بالمعمل الكيميائي باستخدام المعمل الميكروكيميائي المتنقل الخاص ببرنامج الكيمياء الخضراء.

والدارس لمادة مبادئ الكيمياء العامة سيقوم بأجراء الكشف عن الشقوق الحامضة والشقوق القاعدية في الأملاح . ذلك بإجراء تفاعلات كيميائية لتلك الأملاح مع العديد من الكواشف ليستطيع التعرف على الشق الحمضي بالملح ثم الشق القاعدي بنفس الملح لكي يتعرف على الملح الذي يرغب معرفة هويته. والمنظومات التالية توضح كيفية الكشف عن الشقوق الحمضية في أملاحها كالتالي:

منظومات الكشف عن الشقوق الحمضية

تتعلق بثلاثة منظومات لثلاثة مجموعات هي :



المجموعة العامة
$B_4O_7^{--}$ البورات
SO_4^{--} الكبريتات
PO_4^{---} الفوسفات
مجموعة حمض
المركز H_2SO_4
Cl^- الكلوريد
Br^- البروميد
I^- الأيوديد
NO_3^- النترات
مجموعة حمض
المخفف HCl
CO_3^{--} الكربونات
البيكربونات
HCO_3^-
NO_2^- النيتريت
SO_3^{--} الكبريتيت
الثيوكبريتات
$S_2O_3^{--}$
S^{--} الكبريتيد

الفصل الثاني
إرهاصات ميكانيكا الكم

في نهاية القرن التاسع عشر كان علم الفيزياء قد تطور تطوراً عظيماً من الناحية النظرية.

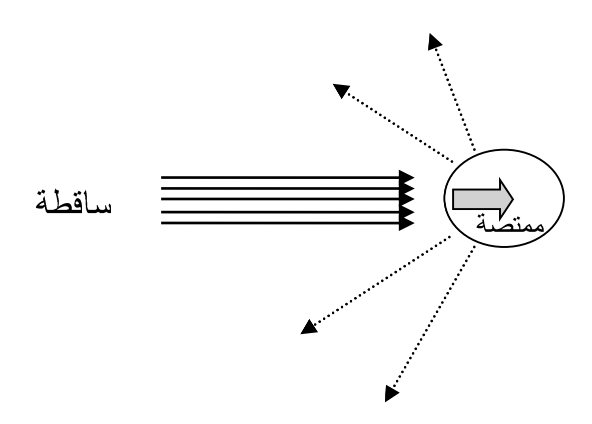
فمن جهة، كانت هناك قوانين نيوتن في علم الميكانيك والتي استطاعت أن تحقق نجاحاً باهراً في تفسير حركات الأجسام ووصفها، ومن جهةٍ أخرى كانت هناك معادلات ماكسويل والتي تمثل الأساس النظري لعالم الكهرباء والمغناطيسية. كان العلماء على قناعة تامة بأنّ النظرية الكونية الشاملة، والتي يفترض فيها أن تفسر كلّ ما يحدث أو يشاهد في كوننا، قد أصبحت بالفعل في متناول الأيدي، وأنّ مسألة كشف ما زال مجهولاً من حقائق إنّما هي مسألة زمن وأنّه سرعان ما ستتّضح وتنقشع غمامة الجهل بالتطبيق المناسب للأسس المعرفية المتمثلة آنذاك بميكانيكا نيوتن ومعادلات ماكسويل أو ما يسمّى بالفيزياء التقليدية.

إلاّ أنّ الأرض بدأت تتزلزل تحت أرجل الفيزياء التقليدية التي أظهرت عجزاً وفشلاً بالغين أمام بعض الظواهر والتي بدت أول الأمر تافهة وسخيفة، وأصبح من الواضح أنّ ما كان يعتبر من المسلمات في الفيزياء التقليدية بحاجة إلى مراجعات جذرية.

وسنعرض فيما يلي إلى بعضٍ من هذه المآزق التي غيّرت مسرى علم الفيزياء.

إشعاعات الجسم الأسود:تأمّل في جسم تسقط عليه أشعة ما. ما مصير الأشعة الساقطة على هذا الجسم؟ هناك احتمالان لا ثالث لهما: إمّا أن تنعكس هذه الأشعة مرتدّة عن ذلك الجسم أو أن يمتصّها الجسم مستفيداً منها في رفع طاقته وزيادة درجة حرارته. في واقع الأمر فإنّ كلا الأمرين يحدثان معاً: جزء من الأشعة ينعكس والجزء الآخر يتم امتصاصه، و تختلف الأجسام بعضها عن بعض في نسبة ما ينعكس إلى ما يُمتصّ، فبعضها يمتص الكثير ولا يعكس إلاّ القليل وبعضها يمتص القليل ويعكس الكثير وبعضها يتقارب فيها الجزءان المنعكس والممتص من حيث كميتهما...الخ.

أمّا من الناحية المثالية فنميّز بين حالتين على طرفي نقيض. الحالة الأولى عندما يعكس الجسم كلّ الأشعة الساقطة عليه، في مثل هذه الحالة يدعى هذا الجسم بالعاكس التام. أمّا إذا كان الجسم يمتص جميع الأشعة الساقطة عليه فيسمّى بالجسم الأسود. وهنا نتذكّر ما تعلّمناه في المدرسة من أن الجسم ذا اللون الأسود هو الذي يمتص جميع الأشعة الضوئية المرئية الساقطة عليه فلا ينعكس إلى العين ولا يصل إليها شيء من هذه الأشعة فتظهر سوداء (تذكّر ابن الهيثم).

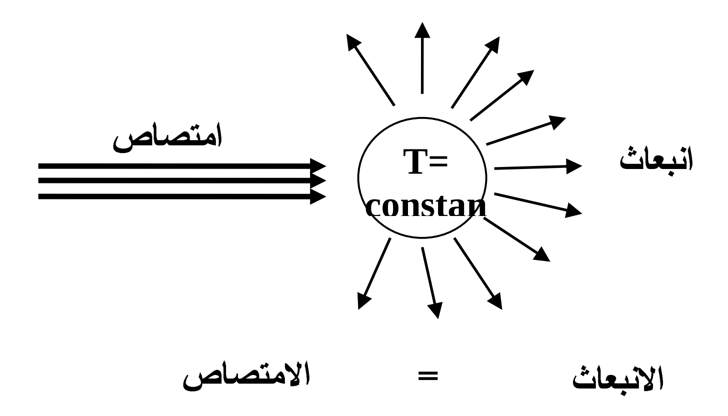


بامتصاص الأشعة الساقطة تزداد درجة حرارة الجسم ويزداد تبعاً لذلك انبعاث الأشعة من الجسم، فكلّ جسم له درجة حرارة أكبر من الصفر المطلق فإنّه يقوم بإصدار أشعة تحمل جزءاً من الطاقة الكامنة في ذلك الجسم وتسمّى هذه العملية بانبعاث الأشعة. لاحظ أنّ عملية الانبعاث مختلفة تماماً عن عملية الانعكاس، ففي

الحالة الأولى يستفيد الجسم من الأشعة الساقطة عليه في رفع طاقته ثمّ يقوم بالتخلّص من الطاقة الزائدة عن طريق بعث أشعة تصدر عنه، أمّا في حالة الانعكاس فلا تدخل الأشعة الجسمَ أصلاً. وعلى هذا، فإنّ الجسم الأسود يمتص جميع الأشعة الساقطة عليه كما أنّه تنبعث من الجسم الأسود أشعة بناءً على درجة حرارته.

عادةً، عندما نتكلم عن الجسم الأسود نقصد الجسم الأسود في حالة الاتزان وهي الحالة التي تكون فيها كمية الطاقة الساقطة على الجسم ويتمّ امتصاصها مساوية لكمية الطاقة المنبعثة من الجسم وتكون بذلك درجة حرارة الجسم ثابتة. في حالة الاتزان هذه يكون مقدار الانبعاث أكبر ما يكون،

أمّا الأطوال الموجيّة للأشعة المنبعثة فتأخذ كلّ القيم الممكنة من 0 ⟵∞، وهو أمر بديهي حيث أنّ الجسم الأسود يمتص جميع الأشعة الساقطة عليه مهما كان طولها الموجي.

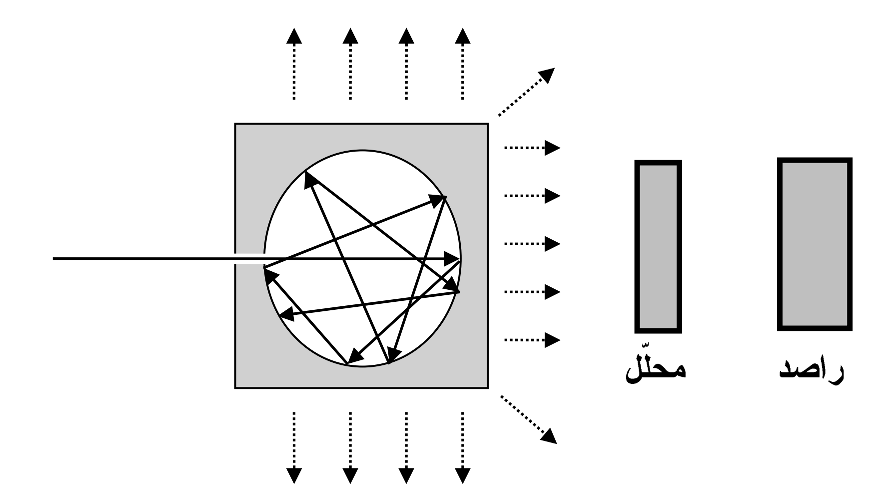


هل يوجد الجسم الأسود في عالمنا الحقيقي؟

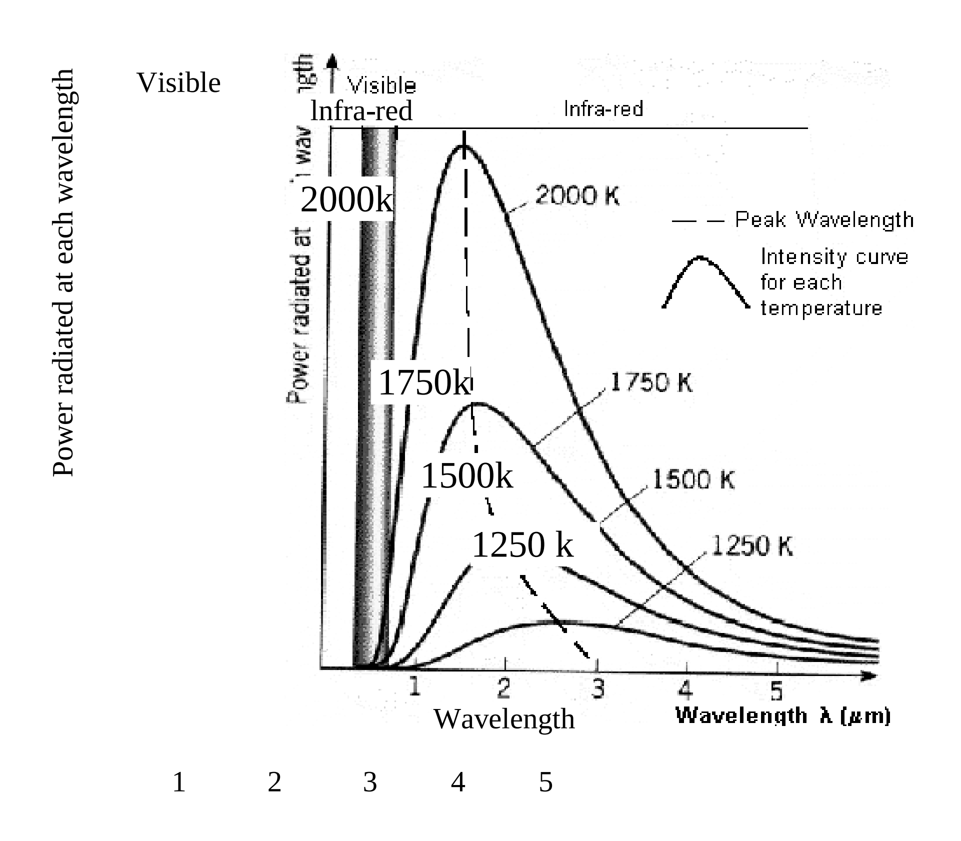
لم يتمّ العثور حتى الآن على جسم يمتص كلّ الأشعة الساقطة عليه، وربّما يكون الكربون بشكله الجرافيتي الأقرب إلى حالة الجسم الأسود حيث أنّه يمتص حوالي 97% من الأشعة الساقطة عليه.أمّا بالنسبة للأشعة المنبعثة من الأجسام التي درجة حرارتها أعلى من الصفر المطلق (لمبة صفراء، قطعة حديد ساخنة، الشمس، النجوم، جسم الإنسان)

فهي تشبه إلى حدٍّ بعيد تلك المنبعثة من الجسم الأسود من حيث توزيعها كما سيأتي، بل إنّ أشعة الميكرويف الكونية الموجودة كخلفية في كوننا الواسع والتي يعتقد أنّها من بقايا الانفجار العظيم الذي نتج عنه الكون زماناً ومكاناً تدخل أيضاً في هذا الباب حيث أمكن بواسطتها تحديد درجة حرارة الكون. ويمكن من الناحية العملية عمل نموذج للجسم الأسود على النحو التالي:

تصوّر وجود تجويف، كما في الشكل أدناه، ليس له سوى فتحة ضيقة وحيدة تصله بالخارج. يمثّل الشعاع الداخل إلى التجويف عن طريق هذه الفتحة الشعاع الساقط على الجسم الأسود. سيدخل هذا الشعاع، بغض النظر عن طوله الموجي، وسيظلّ ينعكس على السطح الداخلي في هذا التجويف ممّا يجعل احتمال خروجه ضئيلاً جدّاً جدّاً. إذاً، الشعاع الساقط يدخل داخل الجسم ولا يخرج منه وهذا يمثّل حالة امتصاص جميع الأشعة الساقطة على الجسم الأسود بغض النظر عن طولها الموجي دون أن ينعكس أي جزء منها.



بعد فترة وجيزة يصل الجسم ذو التجويف إلى حالة اتزان بحيث تكون الطاقة المنبعثة مساوية للطاقة الداخلة، ويتم معرفة فيما إذا كان الجسم قد وصل فعلاً إلى حالة الاتزان عن طريق قياس درجة حرارته والتي تصبح ثابتة لا تتغير عند الوصول إلى حالة الاتزان. عن طريق رصد الأشعة المنبعثة من الجسم يمكن تحديد القدرة الإشعاعية لهذا الجسم والتي تساوي كمية الطاقة التي يشعّها الجسم في وحدة الزمن ووحدتها J/s كما يمكن تحديد توزيع هذه القدرة على الأطوال الموجية المختلفة حيث يتم تحليل الأشعة المنبعثة بواسطة منشور مثلاً ثمّ ترصد الطاقة التي يحملها ذلك الشعاع ذو الطول الموجي المحدد. يمثّل الشكل أدناه توزيع القدرة الإشعاعية للجسم الأسود والتي تمّ تحديدها عملياً عند درجات حرارة مختلفة.



نستطيع أن نستنتج من الرسم أعلاه الكثير من العلاقات المهمة:بزيادة درجة حرارة الجسم الأسود تزداد قدرته الإشعاعية، P، (أي كمية الطاقة المنبعثة منه في الثانية الواحدة) والمتمثلة بالمساحة المحصورة بين المنحنى ومحور السينات. ولكن يلاحظ أن هذه الزيادة ليست خطية فارتفاع بسيط في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة كبيرة في القدرة الإشعاعية

كما هو ملاحظ في الرسم. وقد استطاع العالم شتيفان أن يبين أنّ القدرة الإشعاعية تتناسب تناسباً طرديّاً مع القوة الرابعة لدرجة الحرارة وهو ما يعرف بقانون شتيفان (Stefan's law):

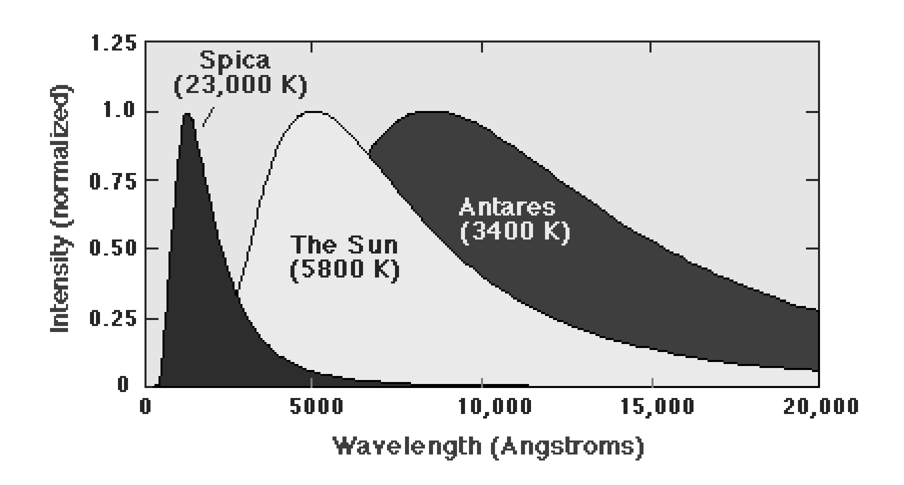
$P=\sigma AT^4$	**P = Power radiated in W (J/s)** **القدرة الإشعاعية** **ثابت □□= Stefan's Constant 5.67 x 10-8 W m-2 K-4** **شتيفان=** **A = Surface area of body (m²)** **مساحة سطح الجسم** **T = Temperature of body (K)** **درجة حرارة الجسم**

بزيادة درجة الحرارة تنسحب القيمة العظمى التي يمر خلالها المنحنى (maximum) إلى أطوال موجية أقصر، وهو ما يمثله الخط الأحمر المتقطّع في الرسم أعلاه. يرمز للطول الموجي الذي تقع عنده القيمة العظمى بالرمز λmax، وتكون الطاقة التي تحملها الأشعة المنبعثة ذات الطول الموجيλmax هي الأكبر بين سائر الأشعة ذات الأطوال الأخرى. وقد استطاع العالم ڤين (Wien) أن يستنبط العلاقة التجريبية التالية بين درجة حرارة الجسم   و λmaxوالمعروفة بقانون ڤين:

λmax.T = constant	λmax = Peak Wavelength (m) T = SurfaceTemperature (K) Constant = 2.898 x 10-3 mK

This rearranges to λmax = 2.898 x 10-3 / T

ويتضح من المعادلة الأخيرة أنّه كلما ازدادت درجة الحرارة T كلما صغرت قيمة λmax. ويمكن استخدام هذه المعادلة في تحديد درجة حرارة الجسم وذلك عن طريق رصد الأشعة الصادرة منه ورسم توزيع الطاقة المنبعثة على الأطوال الموجية المختلفة (تماماً كما هو مورد في الرسم أعلاه) ومن ثمّ تحديد λmax وتعويضها في المعادلة المذكورة. وهذه هي الطريقة المتبعة على سبيل المثال في تحديد درجة حرارة النجوم. ويوضح الرسم التالي لماذا تظهر بعض النجوم حمراء والأخرى صفراء وغيرها زرقاء، فالنجوم الزرقاء تمتاز بدرجة حرارتها العالية ممّا يجعل λmax تقع في مدى الأمواج المرئية عند اللون الأزرق. أمّا النجوم الباردة فتظهر حمراء لأنّ حرارتها منخفضة نسبياً فتكون أطول وتقع λmax عند اللون الأحمر في مدى الأمواج المرئية.



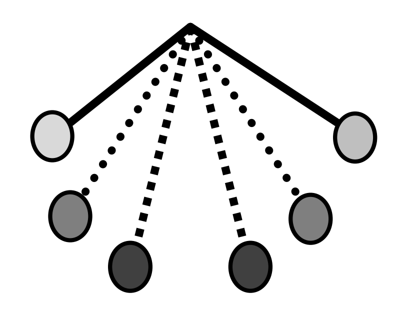
ويوضح الجدول التالي العلاقة بين λmax ودرجة حرارة الجسم الأسود:

Some Blackbody Temperatures			
Region	Wavelength (centimeters)	Energy (eV)	Blackbody Temperature (K)
Radio	> 10	< 10-5	< 0.03
Microwave	10 - 0.01	10-5 - 0.01	0.03 - 30

Infrared	**0.01 - 7 x 10-5**	**0.01 - 2**	**30 - 4100**
Visible	**7 x 10-5 - 4 x 10-5**	**2 - 3**	**4100 - 7300**
Ultraviolet	**4 x 10-5 - 10-7**	**3 - 103**	**7300 - 3 x 106**
X-Rays	**10-7 - 10-9**	**103 - 105**	**3 x 106 - 3 x 108**
Gamma Rays	**< 10-9**	**> 105**	**> 3 x 108**

نلاحظ من الجدول أنّ جسم الإنسان يشع أشعة ما تحت الحمراء وهي أشعة غير مرئية ولكن يمكن ملاحظتها باستخدام مناظير خاصة وهذا هو مبدأ المناظير تحت الحمراء التي تجد استخداماً لها في الأغراض العسكرية للتمكين من الرؤية الليلية حين تكون درجة حرارة جسم الإنسان أعلى من درجة حرارة المحيط الخارجي.أصبح من اللازم الآن على الفيزيائيين أن يقوموا، بناءً على الأسس النظرية الموجودة بين أيديهم، باشتقاق معادلة تصف منحنى توزيع القدرة الإشعاعية الذي تمّ

الوصول إليه عن طريق التجربة. وقد تصدّى لهذه المسألة كلّ من العالمين ريلاي **Rayleigh** وجينز **Jeans**، حيث بَدَءا بطرح السؤال عن سبب انبعاث الأشعة واقترحا أنّ السبب هو وجود عدد لانهائي من المهتزات التوافقية داخل الجسم وبطاقات مختلفة. ولتوضيح هذه الفكرة نتأمّل في الرسم التالي:



يمثل الرسم بندولاً يهتز في ثلاث حالات تختلف عن بعضها في سعة الاهتزاز (البرتقالي الأكبر من حيث السعة والأزرق الأصغر). تسمى الحركة التي يقوم بها البندول حركة اهتزازية توافقية وهي نفس الحركة التي يهتز بها الجسم المربوط بنابض (زنبرك) بعد شدّه ثمّ إفلاته، وهي تشبه إلى حدٍّ بعيد حركة الذرّات داخل الأجسام الصلبة. من الضروري أن نتذكر أن الحركات الاهتزازية الثلاث المعروضة في الرسم فوق لا تختلف عن بعضها من حيث التردد ν (عدد الدورات في الثانية الواحدة)، فالتردد لا يعتمد إلاّ على طول الحبل وكتلة الجسم المربوط به. إنّما تختلف الحركات الاهتزازية الثلاث عن بعضها من حيث طاقتها والتي تحددها سعة الاهتزاز. في حقيقة الأمر هناك، حسب الفيزياء التقليدية، عدد لانهائي من السعات المختلفة

وعليه يمكن للبندول أعلاه أن يمتلك ما لانهاية من الطاقات المختلفة.

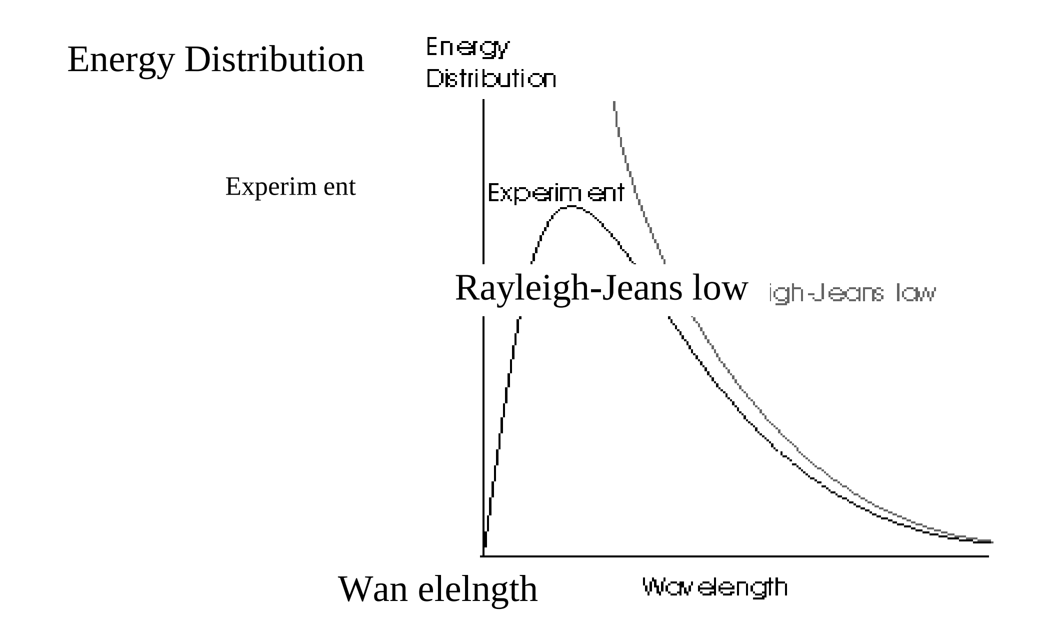
الخطوة التالية كانت تحديد عدد المهتزات التوافقية، N،الموجودة في وحدة الحجم (1 م3 مثلاً) والتي تهتز بنفس التردد ☒. وقد توصّل العالمان Rayleigh و Jeans إلى أنّ

$$N = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \qquad \textbf{(1)}................$$

ولكن ما هو معدّل الطاقة التي يحملها المهتز التوافقي الواحد؟ بتطبيق مبدأ تساوي توزيع الطاقة على أنماط الحركة المختلفة (principle of equipartition) ومعاملة هذه المهتزات التوافقية كما لو كانت جزيئات غازية تنطبق عليها النظرية الحركية للغازات فإنّ معدّل الطاقة التي يحملها المهتز التوافقي الواحد ستكون (½kT لطاقة الوضع و½ kT للطاقة الحركية). وعليه فإنّ معدّل الطاقة الذي تحمله المهتزات

التوافقية، N،الموجودة في وحدة الحجم والتي تهتز بنفس التردد ν هو $E_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT$ **يمثّل**

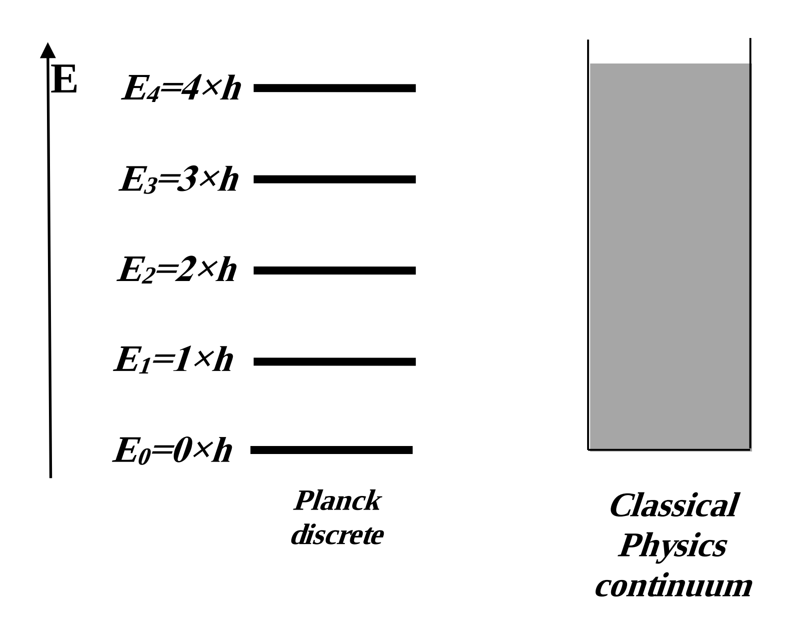
الرسم التالي مقارنة بين النتائج التجريبية وما تتنبأ به معادلة Rayleigh-Jeans.



تتوافق معادلة Rayleigh-Jeans مع النتائج التجريبية عند الأطوال الموجية الكبيرة (الأشعة تحت الحمراء وما هو أطول منها)، لكنّها تفشل فشلاً ذريعاً عند الأمواج القصيرة، فبدلاً من أن تمر المعادلة عبر قيمة عظمى ثم ترجع متناقصةً إلى الصفر فأنّها تتصاعد متسارعةً نحو الأعلى، نحو طاقات لا نهائية. وقد عبّر العلماء عن تصاعد القدرة الإشعاعية للجسم الأسود بانخفاض الطول الموجي للأشعة المنبعثة بمصطلح الكارثة الفوق بنفسجية (-UV Catastrophe)، ذلك أنّ الجسم الأسود تنبعث

منه جميع الإشعاعات بكلّ الأطوال الموجية المختلفة من 0 إلى ∞ وكلما قصرت الأطوال الموجية زادت بشدة كمية الطاقة المنبعثة التي تحملها هذه الأشعة ممّا يجعل كمية الطاقة المنبعثة من أي جسمٍ كان مهما بلغت درجة حرارته لانهائية، وهذا مخالف بوضوح لأبسط المشاهدات العملية.

بقيت الفيزياء التقليدية عاجزةً أمام مسألة الجسم الأسود. وفي العام 1900 تصدّى العالم ماكس بلانك (Max Planck) لهذه القضية واستطاع فعلاً أن يحلّها ولكن كلّفه ذلك الخروج عن بعض مسلّمات الفيزياء التقليدية. ابتدأ بلانك بتحديد عدد المهتزات التوافقية الموجودة في وحدة الحجم من الجسم الأسود وحصل على نفس التعبير الرياضي الذي استخدمه العالمان جينز وريلاي (المعادلة (1)). لكنه، وخلافاً لمسلمات لفيزياء التقليدية، افترض أنّ هذه المهتزات (البندولات) لا يمكنها أن تمتلك أيّة قيمة من قيم الطاقة، بل إنّ هناك قيماً محددة من الطاقة (وبالتالي سعات محددة) يمكن أن تهتز بها هذه المهتزات، وافترض أنّ قيم الطاقة الممكنة هذه إنّما هي من مضاعفات تردد الحركة الاهتزازية مضروباً بثابت رَمَزَ له بلانك بالحرف اللاتيني h.



لنحسب الآن العدد الكلي، Ntotal، للمهتزات التوافقية الموزعة على مستويات الطاقة المختلفة:

$$N_{total} = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + ... = \sum_{i=0}^{\infty} N_i$$

حيث أنّ Ni تمثل عدد المهتزات التوافقية في مستوى الطاقة i. نطبق الآن قانون توزيع بولتزمان (Boltzmann) لمعرفة العلاقة بين أعداد المهتزات في المستويات المختلفة:

$$\frac{N_i}{N_0}=\frac{e^{-E_i/kT}}{e^{-E_0/kT}}=\frac{e^{-E_i/kT}}{e^{-0/kT}}=e^{-E_i/kT}$$

$$N_i=N_0\cdot e^{-E_i/kT}$$

ونحصل بذلك على العدد الكلي للمهتزات:

$$N_{total}=\sum_{i=0}^{\infty}N_i=N_0\sum_{i=0}^{\infty}e^{-E_i/kT}=N_0\sum_{i=0}^{\infty}e^{-ih\nu/kT}$$

نلاحظ أنّه تمّ تعويض $E_i=ih\nu$ **في المعادلة أعلاه لأنّ طاقة كلّ مستوى هي من مضاعفات hν، كما افترض بلانك.**

الخطوة التالية هي أن نقوم بتحديد الطاقة الكلية، Etotal، لجميع المهتزات الموجودة في وحدة الحجم والتي تساوي مجموع طاقة المهتزات الموجودة في كلّ مستوى:

$$E_{total} = N_0 \cdot E_0 + N_1 \cdot E_1 + N_2 \cdot E_2 + N_3 \cdot E_3 + ... = \sum_{i=0}^{\infty} N_i \cdot E_i$$

$$E_{total} = N_0 \cdot (0 \times h\nu) + N_1 \cdot (1 \times h\nu) + N_2 \cdot (2 \times h\nu) + N_3 \cdot (3 \times h\nu) + ...$$

$$E_{total} = h\nu [N_0 \times 0 + N_1 \times 1 + N_2 \times 2 + N_3 \times 3 + ...] = h\nu \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot N_i = h\nu \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot N_0 \cdot e^{-E_i/kT}$$

$$E_{total} = N_0 h\nu \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot e^{-ih\nu/kT}$$

ممّا

تقدّم يمكننا حساب معدّل (متوسّط) طاقة المهتز الواحد وذلك بتقسيم طاقة المهتزات الكلية

على عدد هذه المهتزات:

$$\overline{E}_\nu = \frac{N_0 h\nu \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot e^{-ih\nu/kT}}{N_0 \sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT}} = \frac{h\nu \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot e^{-ih\nu/kT}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT}}$$

وبتقييم المتسلسلات في البسط والمقام نحصل على:

$$\overline{E}_\nu = h\nu \frac{e^{-x} / (1-e^{-x})^2}{1 / (1-e^{-x})} = h\nu \frac{e^{-x}}{1-e^{-x}} = h\nu \frac{1}{e^{x}-1} = h\nu \frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}$$

حيث أنّ: $x = \dfrac{h\nu}{kT}$.

ونستطيع حساب معدّل الطاقة المنبعثة من المهتزات التوافقية الموجودة في وحدة

الحجم والتي تهتز بنفس التردد وذلك بضرب عددها بمعدّل طاقة المهتز الواحد Ēν:

$$E_\nu = N \times \overline{E}_\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

المعادلة الأخيرة معروفة بتوزيع بلانك وتتطابق مع التوزيع المشاهد تجريبياً.

تدريب 1: اشتق من توزيع بلانك قانون شتيفان!

القدرة الإشعاعية الكلية لوحدة الحجم من الجسم الأسود هي المساحة المحصورة

بين المنحنى ومحور السينات. بلغة الرياضيات هي تكامل اقتران التوزيع:

$$E_{total} = \int_0^\infty \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$$

$$substitute \qquad x = \frac{h\nu}{kT} \qquad \Rightarrow \qquad \nu = \frac{kT}{h} \cdot x$$

$$d\nu = \frac{kT}{h} \cdot dx$$

$$E_{total} = \int_0^\infty \frac{8\pi (kT)^4}{c^3 h^3} \cdot \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{8\pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{8\pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} = \frac{8\pi^5 k^4}{15 h^3 c^3} \cdot T^4$$

توزيع بلانك يُختزل عند الأطوال الموجية الكبيرة إلى معادلة Rayleigh-Jeans:

عندما يكون الطول الموجي كبيراً فإنّ التردد يكون صغيراً: $\nu = c/\lambda$، وعليه فإنّ

$h\nu/kT$ **تكون أيضاً صغيرة. نفرض أنّ** $x = h\nu/kT$ **. نعرف من الرياضيات أنّه عندما تكون**

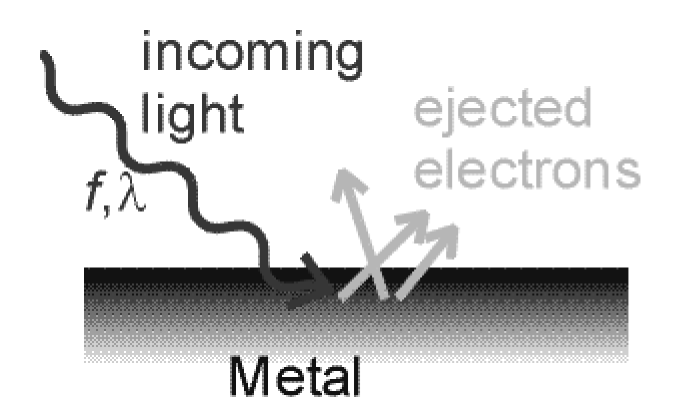
x صغيرة فإنّ $e^x - 1 \approx x$.

$$\overline{E}_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\cdot\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \approx \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\cdot\frac{h\nu}{h\nu/kT} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\cdot kT$$

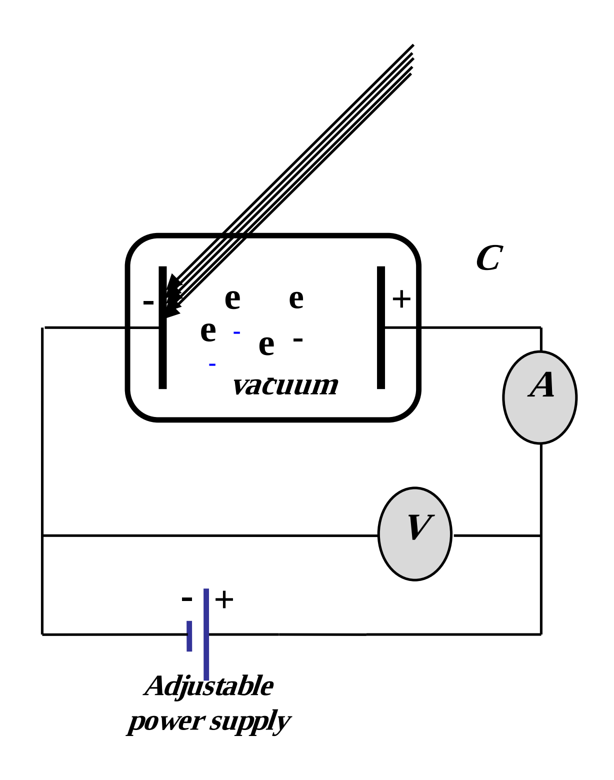
تدريب 3: اشتق من توزيع بلانك قانون ڤين!

التأثير الكهروضوئي:

عند تسليط أشعّة كهرومغناطيسية على سطح فلز، فإنّه قد تنطلق الكترونات منبعثةً من هذا الفلز تاركةً إياه. تسمّى هذه الالكترونات المنبعثة بالالكترونات الضوئية (photoelectrons) وتسمّى هذه الظاهرة بالتأثير الكهروضوئي (photoelectric effect).



يمكن تجميع الالكترونات المنبعثة وتحويلها إلى تيار كهربائي على النحو التالي:



يُجعل لوحُ الفلز أحدَ أقطاب مكثّف كهربائي مثبّتٍ داخل أنبوب مفرّغ من الهواء، ويكون الفلز متصلاً بالقطب السالب لمصدر جهد كهربائي ثابت قابل للتغيير. عند تسليط أشعة ذات طاقة كافية على لوح الفلز

فإنّه تنبعث الكترونات من الفلز وتتجه متسارعةً نحو المُجَمِّع (Collector, C) ويسري تيار كهربائي في الدائرة الكهربائية، ويمكن قراءة شدة التيار هذا بواسطة الأموميترA وقراءة فرق الجهد بين الفلز والمجمّع بواسطة الفولتميترV.

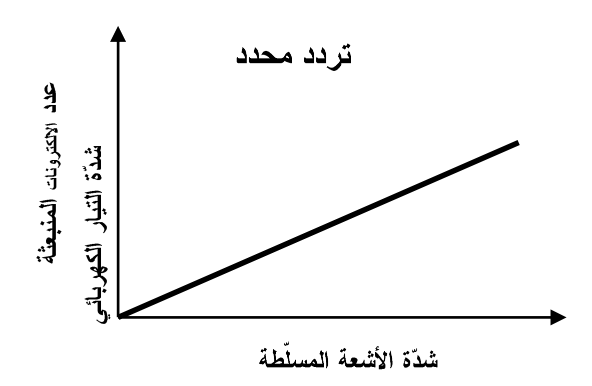
ويمكن استخدام الدائرة الكهربائية أعلاه بغرض تحديد الطاقة الحركية للإلكترونات عند انبعاثها من سطح الفلز وذلك بتغيير قيمة فرق الجهد الذي يزوّد المصدرُ به الدائرةَ الكهربائية: يتمّ تخفيض فرق جهد المصدر تدريجياً وبذلك ينخفض تأثير المصدر على حركة الالكترونات داخل الأنبوب، وعندما يصبح فرق جهد المصدر صفراً ينعدم هذا التأثير وتتحرك الالكترونات حرةً داخل الأنبوب وتكون طاقتها هي نفس الطاقة الحركية التي تركت بها الفلز. يستمرّ تخفيض فرق جهد المصدر تحت الصفر ليصبح سالباً ممّا يعني أنّه قد تمّ قلب إشارة قطبي المصدر ليصبح المُجمّع سالباً و لوح الفلز موجباً. عندها تبدأ الالكترونات الموجودة في الأنبوب بالتباطؤ نتيجة تنافرها مع المجمع السالب فتصل إليه بسرعات أقلّ من قبل.

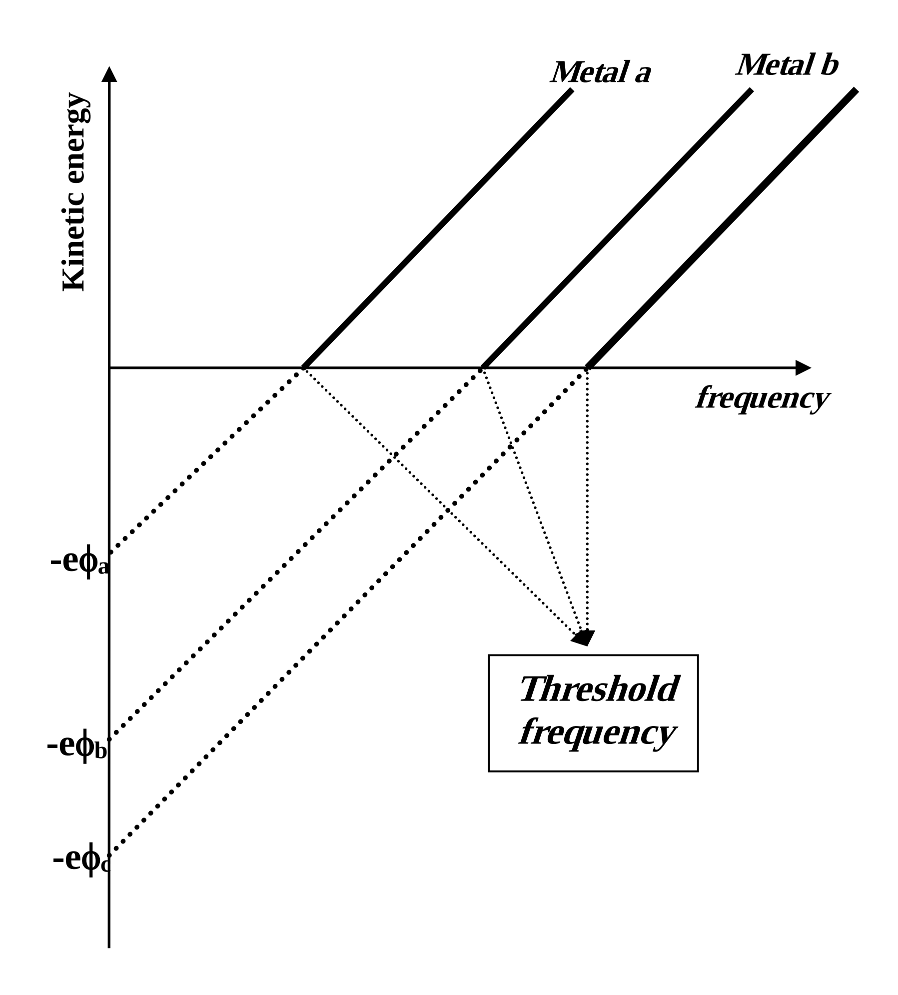
وإذا استمرّ تخفيض فرق الجهد تدريجياً فإنّنا نصل عند نقطة محدّدة تكون فيه طاقة الالكترونات الحركية مساوية لطاقة التنافر مع المجمع فلا تستطيع الالكترونات عندها الوصول إلى المجمع وينعدم سريان التيار الكهربائي في الدائرة، ويسمّى هذا الجهد اللازم لمنع الالكترونات من الوصول إلى المجمع بجهد المنع (stopping potential).

ويمكن تلخيص نتائج تجارب التأثير الضوئي بالنقاط التالية:

عند تسليط أشعة ذات طول موجي محدد (monochromatic) على سطح الفلز فإنّ الالكترونات المنبعثة تكون لها طاقة حركية معينة لا تعتمد إلاّ على تردّد الموجة المستخدمة، ولا تسبب زيادة شدة الأشعة المستخدمة (أي عدد الموجات المسلطة على الفلز) أي تغيير في قيمة الطاقة الحركية للالكترونات

المنبعثة وإنّما تسبب زيادة شدّة الأشعة المسلطة زيادةً في عدد الالكترونات المنبعثة وبالتالي شدة التيار الكهربائي الذي يتم قياسه بواسطة الأموميتر.


تردد محدد
عدد الالكترونات المنبعثة
شدّة التيار الكهربائي
شدّة الأشعة المسلّطة


Metal a
Metal b
Kinetic energy
frequency
$-e\phi_a$
$-e\phi_b$
$-e\phi_c$
Threshold frequency

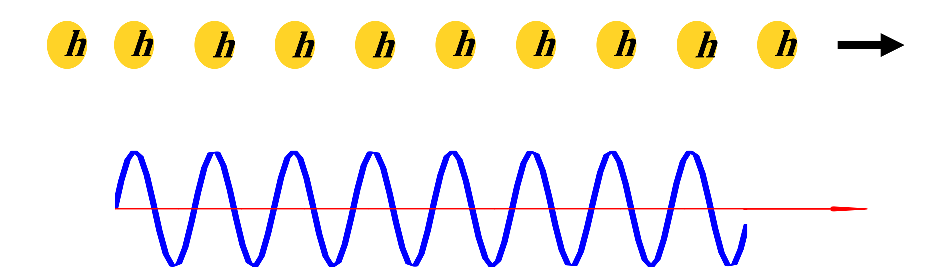
Metal c

من أجل أن تنبعث الالكترونات من الفلز يجب أن يكون تردّد الأشعة المستخدمة أكبر من أو، على الأقل، مساوياً لقيمة تردد محددة تسمّى تردد العتبة (threshold frequency)، وكلّما زاد تردد الموجة المستخدمة في تشعيع الفلز عن تردّد العتبة زادت خطّياً الطاقة الحركية للالكترونات المنبعثة. نلاحظ في الرسم التالي أنّ قيمة تردّد العتبة تختلف من فلز لآخر.

بالرغم من بساطة تجارب التأثير الضوئي إلاّ أنّ الفيزياء التقليدية وقفت عاجزةً أمام تفسير نتائجها، فالأشعة الضوئية المسلطة على الفلز إنّما هي، حسب الفيزياء التقليدية، موجات كهرومغناطيسية وهي على هذا سيل "متصل" من الطاقة، فإذا وقعت هذه الأشعة على الفلز ساهمت في رفع طاقة مكوناته وتظلّ طاقة هذه المكونات تزداد شيئاً فشيئاً مع استمرار تسليط الأشعة حتى تمتلك الالكترونات داخل الفلز الطاقة الكافية التي تمكنها من مفارقته والانبعاث بعيداً عنه. إذاً، حتى لو كان تردد الأشعة المسلطة ضئيلاً جدّاً فإنّ الالكترونات ستنبعث -بناءً على مبادئ الفيزياء التقليدية- لا محالة بإحدى طريقتين:

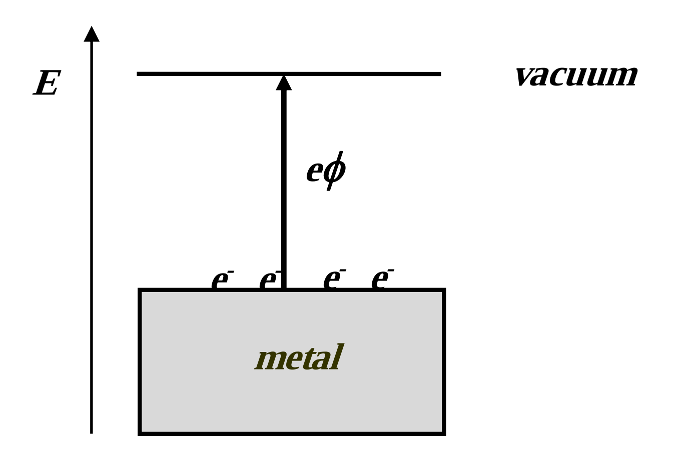
إمّا زيادة مدةّ تسليط الأشعة حتى يتراكم ما يكفي من الطاقة أو زيادة شدّة الأشعة المستخدمة ممّا يزيد من كمية الطاقة الواقعة على الفلز في وحدة الزمن. إنّ تصوّرات الفيزياء التقليدية هذه مخالفة لما هو مشاهد ممّا يجعل الفيزيائيين في شكٍّ من تصوراتهم التقليدية.

استطاع أينشتاين أن يقدّم في العام 1905 تفسيراً مقبولاً لنتائج تجارب التأثير الضوئي، مستفيداً من أفكار بلانك التي كان طرحها في اشتقاقه لمنحنى توزيع إشعاعات الجسم الأسود والتي تقضي بأنّ الأشعة المنبعثة من الجسم الأسود إنّما هي من مضاعفات الكمّ $h\nu$. اقترح اينشتاين أنّ الأشعة بشكل عام إنّما هي سيل من "كمّات" الطاقة، أو قل سيل من "باكيتات" طاقة صغيرة تتوالى الواحد تلو الآخر، كلّ "باكيت" من هذه "الباكيتات" يحمل كمّاً من الطاقة مقداره $h\nu$. وقد سميت "باكيتات" الطاقة هذه بالفوتونات وعليه فإنّ طاقة الفوتون الواحد هي $E=h\nu$.وبناءً على هذا التصور الذي وضعه اينشتاين للأشعة فإنّ شدّة الضوء تكون عدد الفوتونات المنبعثة من المصدر في الثانية الواحدة والتي تمرّ خلال سم2.



بعد ذلك طرح اينشتاين آلية لانبعاث الإلكترون من الفلز: لا بد من إعطاء الإلكترون الطاقة الكافية للتحرر من كلّ قوى الجذب الداخلي التي تمنعه من الانفلات، تماماً كما نفعل حين نريد إطلاق صاروخ إلى الفضاء حيث يجب أن يزوّد الصاروخ المنطلق بطاقة حركية تمكنّه من التغلب على قوى الجاذبية الأرضية ليتحرّر من تأثيرها. أمّا إذا زُوّد الصاروخ بطاقة أقل من اللازم فإنّه يندفع إلى الأعلى متباطئاً ويظلّ يفقد سرعته حتى يتوقّف ثمّ يسقط عائداً تحت تأثير الجاذبية. يسمّى مستوى الطاقة الذي يجب أن يصل إليه الإلكترون حتى يعتبر متحرّراً من تأثير الفلز بمستوى الفراغ

وتسمّى الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من الفلز إلى مستوى الفراغ بدالة الشغل (**work function**). يرمز لدالة الشغل بالرمز ϕ وتكون وحدتها بالفولت أو بالجول حيث أنّ العلاقة بين الطاقة ودالة الشغل هي $E=e\phi$.



في تفسير ظاهرة التأثير الضوئي يجب أن نتذكّر دائماً أنّ فوتوناً واحداً فقط هو المسئول عن انطلاق الإلكترون الواحد من الفلز، فإذا كانت طاقة الفوتون الساقط أقل من دالة الشغل فإنّ الإلكترون لن يستطيع الانفلات، وعليه فإنّ طاقة الفوتون اللازم لانفلات الإلكترون يجب أن تكون على الأقل مساوية لدالة الشغل:

$$h\nu_{th} = e\phi$$

أمّا إذا كانت طاقة الفوتون الساقط أعلى من دالة الشغل فإنّ الالكترون سوف يمتص طاقة الفوتون مستخدماً جزءً منها في الانفلات ومستفيداً ممّا تبقى على شكل طاقة حركة:

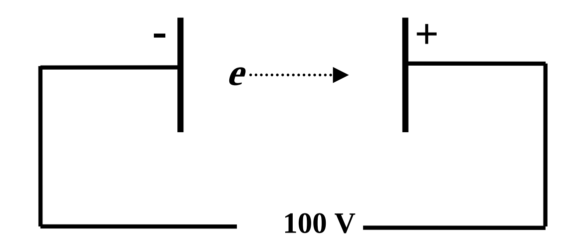
$$h\nu = e\phi + E_{kinetic}$$
$$E_{kinetic} = -e\phi + h\nu$$

إنّ المعادلة الأخيرة هي معادلة الخط المستقيم الذي حصلنا عليه تجريبياً (الرسم في الصفحة 13) والذي يمكّننا من تحديد قيمة الثابت h بدقة والذي يمثّله ميل الخط المستقيم. من الواضح أيضاً ممّا تقدّم أنّ زيادة شدة الضوء المسلط على الفلز إنّما تعني زيادةً في عدد الفوتونات وهذا لا يؤثّر على الطاقة الحركية للالكترونات المنبعثة وإنّما فقط على عددها.

بهذا استطاع اينشتاين أن يفسر نتائج تجارب التأثير الضوئي مؤصّلاً لمبدأ تكمية الطاقة كمفهوم أساسي في الفيزياء، وقد نال على ذلك جائزة نوبل في الفيزياء. ومن الجدير بالذكر أنّه في نفس العام الذي نشر اينشتاين تفسيره للتأثير الكهروضوئي كان قد نشر أيضاً نظريته النسبية الخاصة

وكذلك تفسيره للحركة البراونية العشوائية في السوائل.

تدريب 4: يقع الكترون تحت تأثير فرق جهد مقداره 100 فولت. احسب الطاقة الحركية للالكترون عند اصطدامه بالآنود. احسب سرعة الالكترون عند اصطدامه بالآنود.



طاقة الإلكترون الوضعية نتيجة وجوده في الحقل الكهربائي: $E_{e-}=e\times V$

حيث أنّ e هي الشحنة الأولية ومقدارها 1.6×10^{-19} As و V هي فرق الجهد المؤثر على الإلكترون، وتبلغ قيمتها: $E=1.6\times10^{-17}$ J =100 eV. تتحول هذه الطاقة الوضعية كليّةً إلى طاقة حركة عند الاصطدام، وعليه $E_{kinetic}=½mv^2$

$E_{kinetic}=1.6\times10^{-17}$ J. أتمم حساب سرعة الإلكترون عند اصطدامه!

تدريب 5: يوضّح الجدول المرفق قيم دالات الشغل لبعض الفلزات:

TABLE 28.1	
Work Functions of Selected Metals	
Metal	ϕ (eV)
Na	2.28
Al	4.08
Cu	4.70
Zn	4.31
Ag	4.73
Pt	6.35
Pb	4.14
Fe	4.50

احسب لكل عنصر قيمة دالة الشغل بوحدة الجول ثمّ احسب لكل عنصر تردّد العتبة.

أيّ العناصر أعلاه تنفلت منه الالكترونات بتسليط أشعة مرئية عليه؟

احسب الطاقة الحركية (ومنها السرعة) التي ينفلت بها الالكترون من سطح الألمنيوم عند تعريضه لأشعة فوق بنفسجية طولها 200 nm.

تدريب 6: احسب عدد الفوتونات المنبعثة من لمبة صفراء (100 W) في الثانية الواحدة على فرض أنّ الضوء المنبعث هو أحادي الموجة (monochromatic) بطول 560 nm.

الطاقة الكلية المنبعثة من اللمبة في الثانية الواحدة هي 100 W=100 J/s.

طاقة الفوتون الواحد:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.6\times10^{-34}\times3.0\times10^{8}}{560}\cdot\frac{Js\,ms^{-1}}{nm} = \frac{6.6\times10^{-34}\times3.0\times10^{8}}{560\times10^{-9}}J = 3.7\times10^{-19}J$$

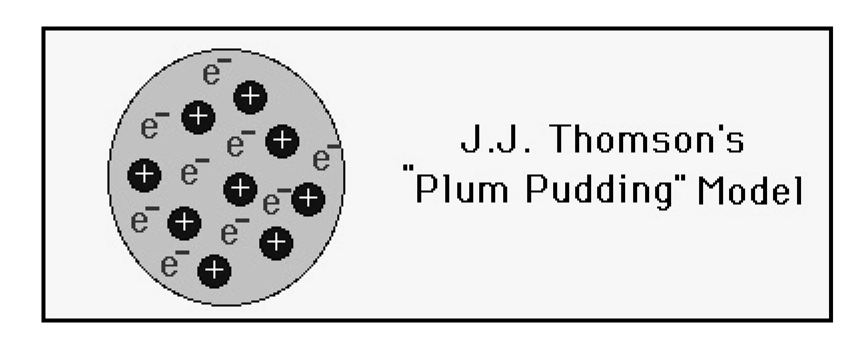
عدد الفوتونات المنبعثة في الثانية الواحدة=

الطاقة الكلية المنبعثة في الثانية الواحدة ÷ طاقة الفوتون الواحد

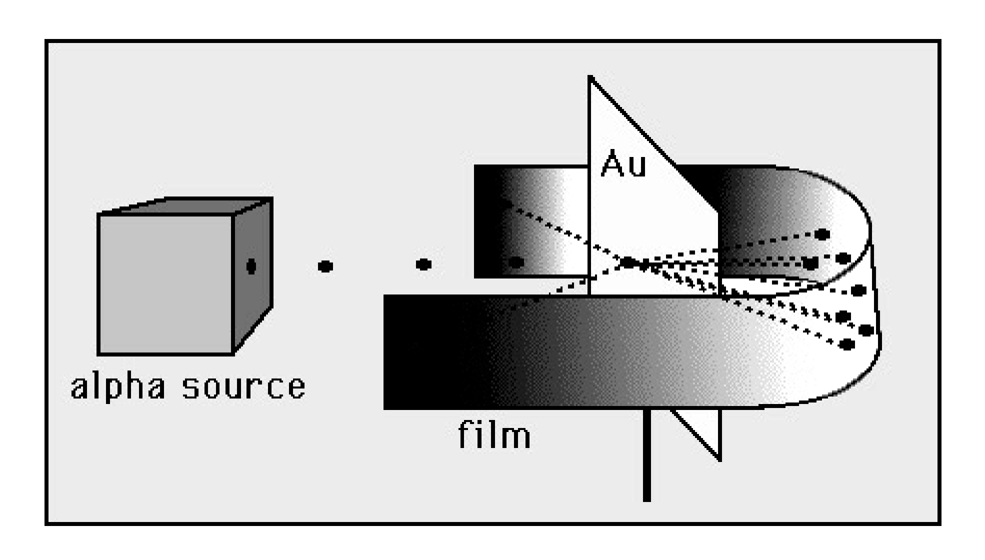
$$= \frac{100}{3.7\times10^{-19}}\cdot\frac{J\,s^{-1}}{J\,/\,photon} = 2.7\times10^{20} \quad photon\,/\,s$$

نموذج رذرفورد (Rutherford)

بحلول العام 1911 كانت مكوّنات الذرات من بروتونات والكترونات قد أصبحت معروفة إلاّ أنّ تركيب الذرة كان لا زال مجهولاً. وقد اقترح تومسون (Thomson) النموذج التالي لتوزيع البروتونات والالكترونات في الذرة:

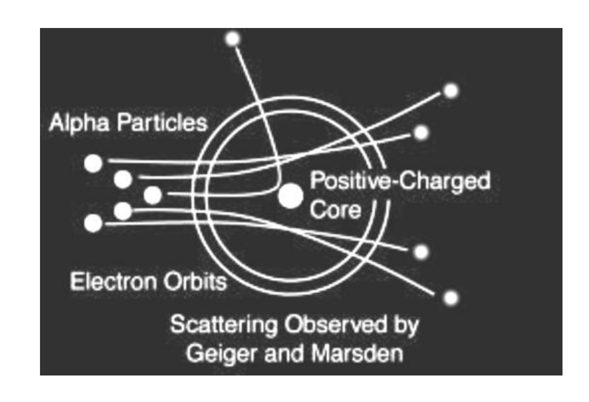


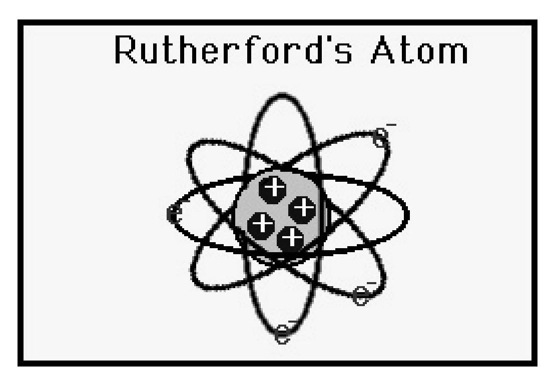
في محاولة منه للتأكد من صحة نموذج تومسون قام العالم رذرفورد بإجراء تجربة تتضمّن قذف صفيحة رقيقة من الذهب بجسيمات ألفا particles-(وهي جسيمات ثقيلة تعادل أنوية ذرات الهيليوم). لاحظ رذرفورد أن معظم جزيئات ألفا الموجهة إلى صفيحة الذهب تخترقها دون أن يحدث لها أي تغيير في اتّجاهها باستثناء جزء بسيط من جسيمات ألفا يرتدّ إلى الخلف وبزوايا كبيرة نسبيّاً.



لم تكن هذه النتائج متفقةً مع نموذج تومسون والذي يقتضي توزيعاً متساوياً للكتلة في داخل الذرة. فجسيمات ألفا التي اخترقت الصفيحة لا شكّ بأنها اصطدمت بأجسام خفيفة جدّاً لم تؤثّر على مسارها (كأن تصطدم سيارة مسرعة بزجاجة ماء مثلاً)، أمّا العدد البسيط من الجسيمات والذي ارتد إلى الخلف فلا شكّ أنّه اصطدم بجسيمات ثقيلة كما أنّ زوايا الارتداد تشير إلى أنّها مشحونة شحنةً موجبة تشبه شحنة جسيمات ألفا. استنبط رذرفورد أنّ الجسيمات السالبة الخفيفة (الالكترونات) تشغل معظم حيّز الذرات

وأنّ الجسيمات الموجبة الثقيلة (البروتونات) لا تشكّل إلاّ جزءاً يسيراً من هذا الحيز. يعرف هذا النموذج أيضاً بالنموذج الكوكبي (planetary model) حيث أنّ حركة الالكترونات حول البروتونات (النواة) تشبه حركة الكوكب حول الشمس.





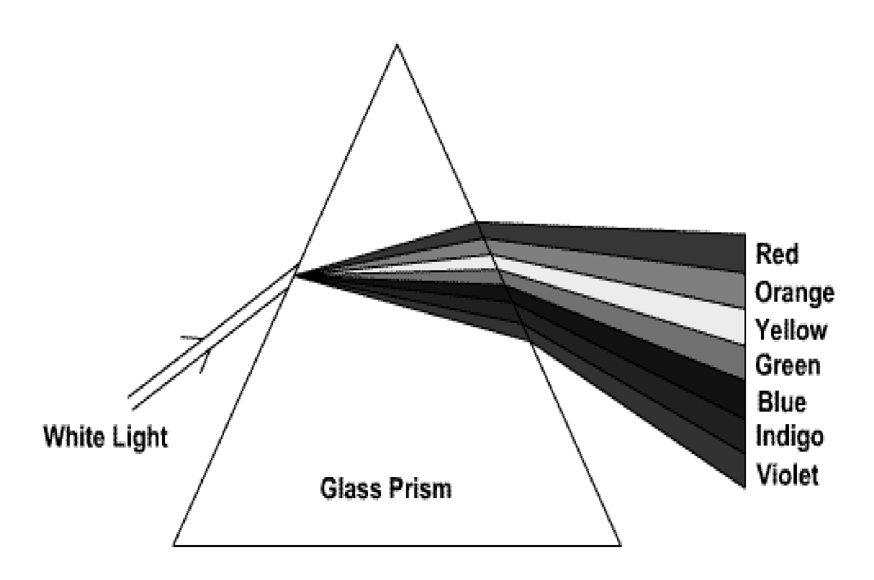
المشكلة في نموذج رذرفورد من وجهة نظر الفيزياء التقليدية هي أنّ الالكترونات عندما تقوم بحركة دائرية فإنه يفترض فيها أن تصدر أشعة كهرومغناطيسية، ذلك أنّ الحركة الدائرية هي حركة اهتزازية مُعجَّلة

أو متسارعة (accelerated motion) ومن المعروف عمليّاً أنّه عندما تقوم الشحنات بحركة معجلة فإنّها تبعث أشعة (هذا هو مبدأ عمل المرسل في جهاز الراديو والذي يقوم بإرسال أشعة راديو إلى الجو، وهذه الظاهرة هي التي استخدمها هرتس Hertz في تكوين موجات كهرومغناطيسية ومن ثَمّ رصدها). ولكن إذا كانت الالكترونات تبعث أشعّة كهرومغناطيسية -وهي شكل من أشكال الطاقة- فإنّ قانون حفظ الطاقة يحتّم أن تنخفض طاقة الإلكترون تدريجياً فيقترب بذلك أكثر فأكثر من البروتونات حتى يلتحم معها وتنهار بذلك الذرات وتختفي.

وقعت الفيزياء التقليدية مرّةً أخرى في مأزق حرج، فقوانينها تدلّ على عدم استقرار ذرة رذرفورد وبالتالي عدم إمكانية وجودها، في حين أنّ التجربة تؤكّد صحة النموذج. ما العمل؟ قدّم العالم بور (Bohr) نظرية تفسّر استقرار ذرة رذرفورد، ولكن مرّة أخرى، كانت نظريته خارج أطر الفيزياء التقليدية.

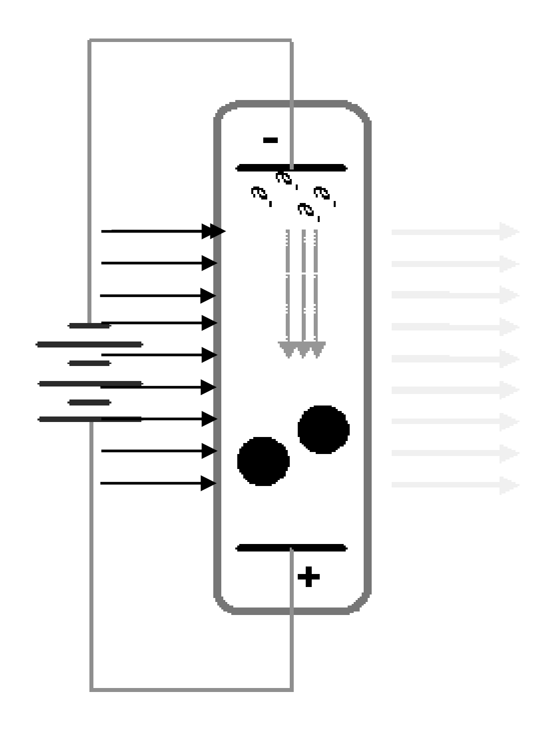
الطيف الخطّيّ (Line Spectrum)

قبل الانتقال إلى نظرية بور لا بدّ لنا من التعريج على ظاهرة الطيف الخطّيّ الذي كان معروفاً منذ نهاية القرن التاسع عشر ولكن لم يكن له تفسير مقبول.



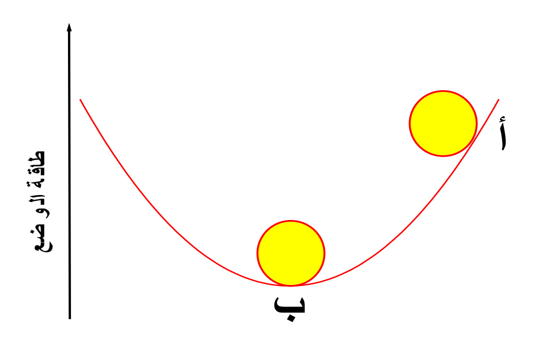
عند تسليط ضوء أبيض على محلّل (منشور زجاجي مثلاً) فإنّ الأمواج الضوئية المختلفة المكونة للضوء الأبيض سوف تنكسر بزوايا مختلفة بناءً على طولها الموجي ممّا يجعلها تبتعد عن بعضها فتظهر ألوانها للعين (ظاهرة قوس قزح). يسمّى الطيف الناتج بـ "الطيف المتّصل" وذلك لاحتوائه على جميع الأطوال الموجية الممكنة،

فمصدر الضوء الأبيض (الشمس مثلاً) ما هو إلاّ جسم أسود يبعث أشعة بشتّى الأطوال. لكن ماذا يحدث إذا وضعنا لمبة هيدروجين بدلاً من مصدر الضوء الأبيض؟

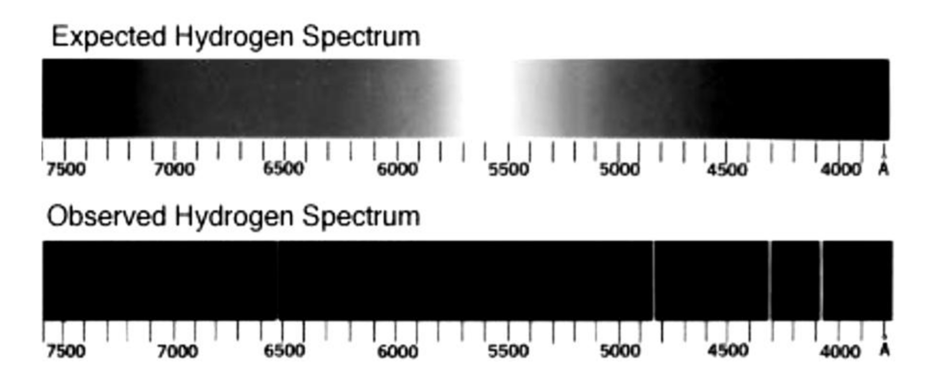


لمبة الهيدروجين هي في حقيقة الأمر مجرّد أنبوب تفريغ مليء بغاز الهيدروجين، وعند وضع فرق جهد عالٍ (3-10 kV) بين القطبين فإن الإلكترونات تنفلت من القطب السالب (cathode) وتتجه متسارعة نحو القطب الموجب (anode) حيث تصطدم في طريقها بجزيئات الهيدروجين فتحوّلها إلى ذرات مثارة (excited)، أي ذرات بطاقات عالية أعلى من حالة الاستقرار(حين يكون الإلكترون في فلك 1s). لا تلبث ذرّات الهيدروجين المثارة أن تفقد الطاقة التي اكتسبتها عند اصطدامها بالإلكترونات

وترجع إلى حالة الاستقرار حيث تكون طاقتها أقل ما يمكن، تماماً كما تفعل الكرة "المثارة" في الموقع أ ب انتقاها إلى حالة الاستقرار في الموقع ب.



برجوع ذرات الهيدروجين المثارة إلى حالة الاستقرار ينبعث فرق الطاقة بين الحالة المثارة وحالة الاستقرار على شكل أشعّة. يمكننا الآن تحليل هذه الأشعة بواسطة تمريرها خلال المنشور الزجاجي أعلاه ورصد الطيف الناتج على شاشة أو فيلم مثلاً.



ما نتوقّع أن نراه هو طيف متّصل، فحسب الفيزياء التقليدية، تستطيع ذرّة الهيدروجين أن تمتلك في حالة الإثارة أيّة قيمة من قيم الطاقة (انظر الرسم في الصفحة الثامنة، يمين)، وعليه فإنّه يفترض حال رجوعها إلى حالة الاستقرار أن تبعث كلّ

الأطوال الموجية الممكنة. إلاّ أنّ المشاهَد هو طيف خطّي، بمعنى أنّ ما نحصل عليه هو عدد يسير جدّاً من الموجات بأطوال موجية محدّدة (أربعة أمواج فقط ضمن الأشعة المرئية)، ممّا يشير إلى أنّ هذه الذرّات المثارة لا يسمح لها أن تمتلك أيّة قيمة شاءت من الطاقة!

وجد العلماء أنّ الطيف الخطي لا يقتصر فقط على الأشعة المنبعثة من لمبة الهيدروجين بل يمكن الحصول عليه باستخدام العناصر الأخرى المختلفة،

فأية ذرّة مثارة تبعث أمواجاً بأطوال محدّدة فقط عند رجوعها إلى حالة الاستقرار (الطيف الذرّي يشكلٍ عامّ خطيّ وليس متّصلاً). إلاّ أنّ طيف الهيدروجين نال اهتماماً خاصّاً من العلماء في نهاية القرن التاسع عشر الذين عكفوا على محاولة استنباط علاقة بين الأطوال الموجية في طيف الهيدروجين، نذكر منهم ليمان (Lyman) وبالمر (Balmer) وباشن (Paschen). وقد استطاع العالم ريدبرج (Rydberg) أن يلخّص جهود من سبقه من العلماء على شكل معادلة تجريبية empirical equation (معنى ذلك أنّ هذه المعادلة لم يتم اشتقاقها من أسس نظرية وإنّما وجد بالتجريب أنّها مناسبة لوصف نتائج التجارب):

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

حيث أنّ R هو ثابت ريدبرج وقيمته 1.09678×107m-1، n1 و n2 هي أعداد صحيحة موجبة.

بالرغم من أنّ معادلة ريدبيرج تصف النتائج التجريبية بدقّة إلاّ أنّه لم يكن مفهوماً من أين جاء هذا الثابت وما معناه كما أنّه لم يكن مفهوماً ما هي هذه الأعداد الصحيحة

نموذج بور (Bohr's model) للذرة:

وضع بور نموذجاً للذرة يتوافق مع نتائج تجارب رذرفورد وتجارب الطيف الذري واعتمد في هذا النموذج على المسلّمات التالية (المسلّمات هي عبارات لا برهان على صحّتها ولكنّنا "نسلّم" بصحّتها طالما لم يثبت خلافها):

يدور الإلكترون حول النواة بمدارات دائريّة، منجذباً نحو النواة بواسطة قوى التجاذب الكولوميّة التقليدية(قوى التجاذب الإلكتروستاتيكي Coulombicforces).

هناك عدد محدّد من المدارات يسمح للالكترون بالتواجد فيها، وعلى ذلك فهناك قيم محدّدة من الطاقة يسمح للإلكترون بامتلاكها حيث أنّ كلّ مدار له طاقة محدّدة.

عند انتقال الإلكترون من مدار إلى آخر فإنّ فرق الطاقة بين المدارين يتمّ امتصاصه أو انبعاثه على شكل موجات كهرومغناطيسية تردّدها هو مقدار فرق الطاقة بين المدارين مقسوماً على ثابت بلانكh.

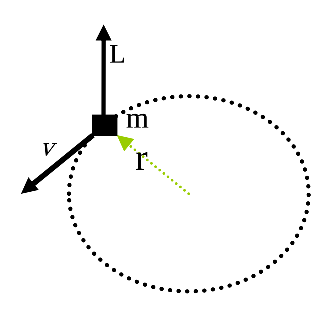
$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\left|E_f - E_i\right|}{h}$$

Ei هي طاقة المدار الابتدائي الذي كان فيه الإلكترون قبل الانتقال و Ef هي طاقة المدار النهائي الذي انتقل إليه الإلكترون.

عزم دوران الإلكترون حول النواة (العزم الزاويّ) هو من مضاعفات $h/2\pi$.

$$L = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$
$$n = 1,\ 2,\ 3, \ldots$$

لتوضيح مفهوم العزم الزاويّ، انظر الرسم التالي حيث تدور الكتلة m في مدار دائري نصف قطره r وبسرعة ثابتة مقدارها v:



العزم الزاويّ L يساوي $\vec{L} = \vec{r} \times (m\vec{v}) = \vec{r} \times \vec{p}$. وهو قيمة متّجهة متعامدة على متّجهي السرعة ونصف القطر وتنطبق عليها قاعدة اليد اليمنى.

شرع بور ببناء نموذجه منطلقاً من حقيقة أنّ الإلكترون الدائر حول النواة يجب أن يكون- من حيث بعده عن النواة- في حالة اتّزان ميكانيكي، إذ إنّه يظلّ في مداره فلا يقترب ولا يبتعد عن النواة، وهذا يعني أنّ القوة التي تجذبه إلى النواة يجب أن تكون مساويةً للقوّة التي تطرده بعيداً عنها:

قوّة الجذب الكولوميّة = القوّة الطاردة المركزيّة

قوّة الجذب الكولوميّة: $F_{el} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2}$

Ze = شحنة النواة.

e = الشحنة الأوليّة ومقدارها 1.6×10-19As.

Z = العدد الذري (عدد البروتونات).

r = بعد الإلكترون عن النواة.

ε_r = 1 للفراغ.

القوّة الطاردة المركزيّة: $F = m \cdot a = m \cdot \frac{v^2}{r}$

v = سرعة الإلكترون

m = كتلة الإلكترون

إذاً:

$$m \cdot \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2}$$

.............................(2)

ومنها: $r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{mv^2}$ ......(3) و $v^2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{mr}$

..............................(4)

من المعادلة (2) وبتطبيق المسلمة الأخيرة (ث):

$$m \cdot v^2 \cdot r = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

$$(mvr) \cdot v = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

$$L \cdot v = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

$$v = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 L} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{2\pi}{nh} = \frac{Ze^2}{2\varepsilon_0 nh}$$

$$v^2 = \frac{Z^2 e^4}{4\varepsilon_0^2 n^2 h^2}$$

تعوّض المعادلة الأخيرة في المعادلة رقم (3):

$$r=\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m}\cdot\frac{1}{v^2}=\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m}\cdot\frac{4\varepsilon_0^2 n^2h^2}{Z^2e^4}=\frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi\, m Z e^2}=a_0\frac{n^2}{Z}$$

$$a_0=\frac{\varepsilon_0\ h^2}{\pi\, m_e e^2}\qquad Bohr\ \ radius$$

(5).............................

نحسب الآن بالطريقة التقليديّة الطاقة الكلية للإلكترون والتي هي مجموع طاقته الحركية (K) وطاقته الوضعية (V): الأولى ناتجة عن حركة الإلكترون والثانية نتيجة وجوده في حقل قوّة (أي وقوعه تحت تأثير قوّة ما، وهي قوة التجاذب الكولومية في حال الإلكترون أعلاه).

$$K=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}m\cdot\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{mr}=\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r}$$

$$V=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r}$$

$$E_{total}=K+V=-\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r}=-\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{\pi mZe^2}{\varepsilon_0 n^2 h^2}=-\frac{Z^2e^4m}{8\varepsilon_0^2h^2}\cdot\frac{1}{n^2}=-A\frac{Z^2}{n^2}\qquad ...(6)$$

$$A=\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$$

تدريب (7): احسب قيمة الثابت A حسب المعادلة الأخيرة بوحدة الجول (J) وكذلك بوحدة eV. واحسب حسب المعادلة (5) نصف قطر بور (a0) وتأكّد من صحّة الوحدة.

نستخلص من المعادلة (6) العديد من الأمور المهمّة:

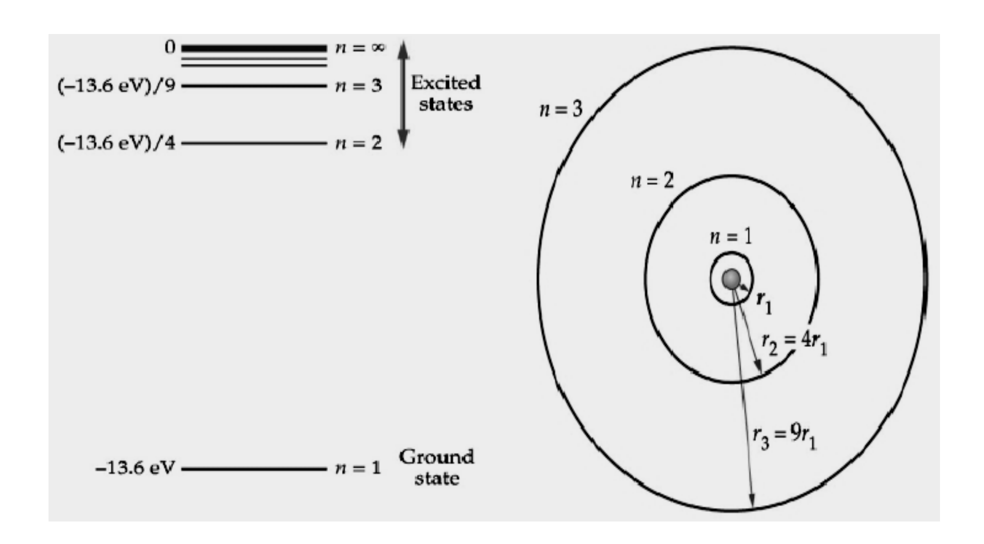
كون طاقة الإلكترون سالبةً تعني أنّ الإلكترون واقع تحت تأثير النواة منجذب إليها، ويتحرّر الإلكترون من تأثير النواة بانتقاله إلى المستوى n=∞ حيث تصبح طاقته حسب المعادلة (6) صفراً.

كلّما ازدادت شحنة النواة (أي ازداد عدد البروتونات Z) كانت الطاقة سالبةً أكثر ممّا يعني زيادة تأثير النواة على الإلكترون وزيادة جذبها له. قارن بين طاقة إلكترون موجود في المستوى الأول (n=1) في ذرّة الهيدروجين وآخر كذلك في المستوى الأول ولكن في ذرّة الهيليوم. طاقة الإلكترون الأوّل هي(A-) في حين أنّها في الحالة الثانية (4A-).

بزيادة n يزداد بعد الإلكترون عن النواة (المعادلة 5) كما تزداد طاقته (المعادلة 6). تذكّر أنّ -2 أكبر من -4، وعليه فانخفاض القيمة العددية للطاقة بزيادة n الموجودة في المقام في المعادلة (6)

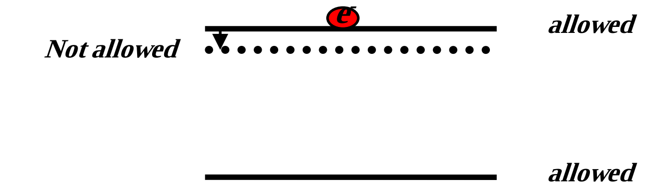
يعني زيادة في الطاقة. هذه الزيادة في الطاقة هي التي تمكّن الإلكترون من الابتعاد أكثر عن النواة (جرّب أن ترمي جسماً إلى الأعلى؛ كلّما دفعته بقوّة أكبر، وكانت بذلك الطاقة الحركية المعطاة له أكبر، كلّما ابتعد أكثر نحو الأعلى).

كلّما ازدادت n زادت مستويات الطاقة قرباً من بعضها البعض، كما هو ملاحظ في الرسم التالي.



كيف يفسّر الآن نموذج بور استقرار ذرّة رذرفورد؟ حيث أنّ الإلكترون لا يستطيع أن يمتلك أيّة قيمة شاء من قيم الطاقة فإنّه في دورانه حول النواة في أحد المدارات المسموح بها لا يبعث أشعة كهرومغناطيسية بالرغم من كون حركته معجّلة (متسارعة)، ذلك أنّ الإلكترون بفرض انبعاث أشعّة كهرومغناطيسية منه سيفقد شيئاً

فشيئاً جزءاً يسيراً من طاقته ممّا يضع الإلكترون في مستويات طاقة غير مسموح بها.



كيف يفسّر نموذج بور كون الطيف الذرّيّ طيفاً خطّياً؟ لنفرض أنّ الإلكترون انتقل من مستوى طاقة عالٍ (n2=nhigh) إلى مستوى طاقة أخفض (n1=nlow). إنّ فرق الطاقة ، وحسب المسلمة الثالثة (ت) من مسلّمات بور، سينبعث على شكل موجة كهرومغناطيسية ترددها هو:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{h}\cdot\left(E_{high} - E_{low}\right) = \frac{1}{h}\cdot\left(\frac{-AZ^2}{n_{high}^2} - \frac{-AZ^2}{n_{low}^2}\right) = \frac{AZ^2}{h}\cdot\left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2}\right)$$

$$From \qquad \nu\cdot\lambda = c \qquad \Rightarrow \qquad \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{AZ^2}{c\,h}\cdot\left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2}\right)$$

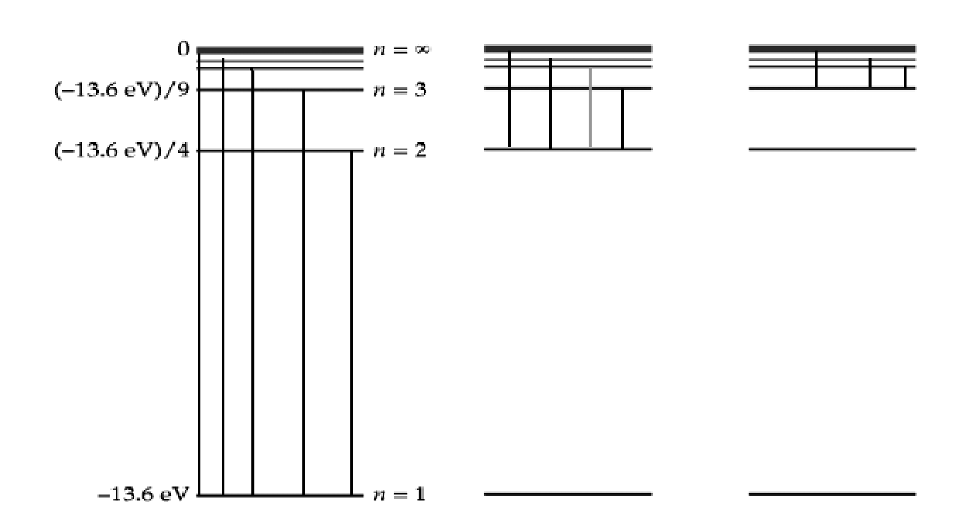
$$For\ Hydrogen\ atom: \quad Z = 1 \qquad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{A}{c\,h}\cdot\left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2}\right)$$

عند مقارنة المعادلة الأخيرة بمعادلة ريدبيرج نجد أنّهما متطابقتان وأنّ ثابت ريدبيرج ما هو

إلاّ: $R = \dfrac{A}{hc}$ **(تأكّد من قيمة R وقارنها بالقيمة المعطاة في الصفحة 21).**

يمثّل الرسم التالي ما يسمّى بسلاسل ليمان وبالمر وباشن (Lyman, Balmer and Paschen series) والخاصّة بالطيف الذرّيّ للهيدروجين. نلاحظ أنّه في سلسلة ليمان ينبعث الضوء نتيجة رجوع الإلكترون من حالته المثارة إلى المستوى الأول (n=1) ويكون الضوء المنبعث من الأشعة فوقالبنفسجية. في سلسلة بالمر يكون رجوع الإلكترون إلى المستوى الثاني (n=2)

وتكون الأشعة المنبعثة مرئية. أمّا في سلسلة باشن فتكون الأشعة المنبعثة تحت حمراء حيث يكون الرجوع إلى المستوى الثالث (n=3).



Paschen Series	Balmer Series	Lyman series
Ends at n=3	Ends at n=2	Ends at n=1
Infra-red	visible	UV

تدريب (8): احسب الطول الموجي لأقصر وأطول أشعّة منبعثة في سلسلة بالمر!

نستخدم معادلة ريدبيرج لحساب الطول الموجي ونعوّض nlow=2،

حيث أن سلسلة بالمر تنتهي دوماً برجوع الإلكترون إلى المستوى الثاني. نتذكّر أيضاً أنّ سلسلة بالمر تتعلق بذرة الهيدروجين (Z=1).

أقصر أشعة في سلسلة بالمر هي التي تكون طاقتها أعلى ما تكون وتختص بالانتقال من n=∞ إلى n=2(انظر الرسم أعلاه). أمّا الأشعة الأطول في السلسلة فهي التي تكون طاقتها أقل ما يمكن وتختص بالانتقال منn=3 إلى n=2(انظر الرسم أعلاه).

$$\frac{1}{\lambda} = R\cdot\left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda_{\min}} = R\cdot\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) = \frac{R}{4}$$

$$\Rightarrow \qquad \lambda_{\min} = \frac{4}{R} = \frac{4}{1.09678\times10^7\ m^{-1}} = 3.647\times10^{-7}\ m = 364.7\ nm$$

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = R\cdot\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{5R}{36}$$

$$\Rightarrow \qquad \lambda_{\max} = \frac{36}{5R} = \frac{36}{5\times1.09678\times10^7\ m^{-1}} = 6.565\times10^{-7}\ m = 656.5\ nm$$

تدريب (9): احسب الطول الموجي لأقصر وأطول أشعّة منبعثة في سلسلة ليمان وفي سلسلة باشن!

تدريب (10): احسب طاقة تأيين (Ionization energy) ذرّة هيدروجين في حالة الاستقرار، ثُمّ حدّد أي جزء من الإشعاعات قادر على تأيين ذرة الهيدروجين.

كَوْنُ ذرة الهيدروجين في حالة الاستقرار يعني أنّ الإلكترون موجود في مستوى الطاقة الأقلّ، أي n=1. أمّا التأيين فهو طرد الإلكترون خارج مجال تأثير النواة ممّا يعني نقله إلى المستوى n=∞.

$$\Delta E = A\,Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2} \right) = A \cdot \left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2} \right)$$

$$A = 2.18 \times 10^{-18}\ J$$

$$\Delta E = 2.18 \times 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 2.18 \times 10^{-18}\ J = I.E.$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

$$\lambda = \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^{8} \quad Js\,ms^{-1}}{2.18 \times 10^{-18}\ J} = 9.08 \times 10^{-8} m = 90.8\ nm$$

$$Any\ \lambda \le 90.8\,nm \quad will\ ionize\ the\ H-atom.$$

تدريب (11): احسب الطاقة الحركيّة للإلكترون المتأيّن من ذرة هيدروجين مستقرّة تَمَّ تعريضُها لأشعة ذات طول موجي مقداره 60 nm.

بالرجوع إلى التدريب (10) نلاحظ أنّ طاقة الفوتون الساقط على ذرّة الهيدروجين أعلى من الطاقة اللازمة لتأيين الإلكترون. سيأخذ الإلكترون ما يحتاجه من طاقة ليتأيّن ويستفيد من الباقي كطاقة حركية.

الطاقة الحركية للإلكترون المتأيّن = طاقة الفوتون الساقط - طاقة التأيّن (K=h⌧⌧⌧⌧I.E.)

حقّقت نظرية بور نجاحاً باهراً في تفسير طيف ذرّة الهيدروجين، ولكنّها في المقابل أخفقت إخفاقاً كبيراً عندما حاول بور أن يطبقها على أطياف العناصر الأخرى، وقد أمضى بور سنوات طويلةً بعد ذلك محاولاً تطويرها دونما نجاح. كما حاول علماء آخرون مثل زومرفلد (Sommerfeld) وهايزنبرج (Heisenberg) تطوير نظرية بور فقام الأول بجعل مدارات دوران الإلكترون إهليلجية (elliptical)

وسمح الثاني لـn بأن تأخذ أعداداً نصف صحيحة، وبالفعل أحدث هذا التطوير تحسيناً طفيفاً إلاّ أنّه لم يكن مرضياً البتّة.تبيّن فيما بعد أنّ نموذج بور لا يصلح إلاّ للذرّات التي تحتوي على إلكترون واحد وهي ذرّة الهيدروجين وشبيهات ذرّة الهيدروجين أمثال He^{+}, Li^{2+}, Be^{3+}, B^{4+}....

ولادة ونشأة ميكانيكا الكمّ

1) تاريخ:

مضى ما يزيد عن سبع سنين على نظرية بور (أو نظرية الكم القديمة كما تسمّى أيضاً) وهي لا تزال في بداية العقد الثاني من القرن العشرين تُرواح مكانها دون تقدّمٍ ملموس يتماشى مع إنجازات الفيزياء من الناحية التجريبية. كان هذا الأمر ممّا أرّق العالم الشاب هايزنبرج (22 سنة) والذي اعتقد أنّه قد آن الأوان لنقلة نوعيّة وتغيير جذري في نمط التفكير.

كان هايزنبرج يرى أنّ المشكلة الحقيقية في نظريّة بور هي تلك المسارات التي نفرض أنّ الإلكترون يدور فيها،

فهي ممّا لا يمكن للباحثين التأكّد منه تجريبيّاً، وبدلاً من الاعتماد على مثل هذه الفرضيات "التقليدية" اقترح هايزنبرج الاهتمام أكثر بما يمكن أن يقاس بالتجربة. عكف هايزنبرج على وضع الأسس الرياضية لفكرته، وبالفعل قام بتقديمها، قبل ذهابه في رحلة علميّة طويلة في العام 1923، مكتوبةً لرئيسه في العمل ماكس بورن (MaxBorn) الذي وضعها في الإطار الرياضي الصحيح وقام بنشرها مباشرة. كانت تلك أوّل مرّة يظهر فيها مصطلح ميكانيكا الكمّ (Quantum mechanics).

لم تَلْقَ ميكانيكا الكمّ حماساً لدى الفيزيائيين، فقد كانت مغرقةً في التجريد لا يكاد المتعامل معها يستطيع أن يتخيّل بها أيّ شيء، كانت مجرّد أرقام ومصفوفات! صحيح أنّها تعطي نتائج صحيحة ولكنّها أشبه بآلة لا يُعرف كيف تعمل، تعطيها المعطيات فتعطيك النتائج. كان الفيزيائيون -الجيل القديم منهم بالذات- بحاجة إلى أشياء ملموسة أو على الأقل قابلة للتخيّل، وكان شرودنجر (Schrödinger) أحد هؤلاء الفيزيائيين القدامى فأخذ يبحث عن مسلك أقل تجريداً وأكثر قبولاً من ميكانيكا هايزنبرج وبورن (والتي عرفت فيما بعد بميكانيكا المصفوفات

Matrix mechanics لاعتمادها من الناحية الرياضية على المصفوفات)، فكان أنْ وجد شرودنجر ضالّته المنشودة في فرضية دو بروِلّي (De Broglie) واضعاً بذلك الأساس لما عرف فيما بعد بميكانيكا الأمواج (Wave mechanics).

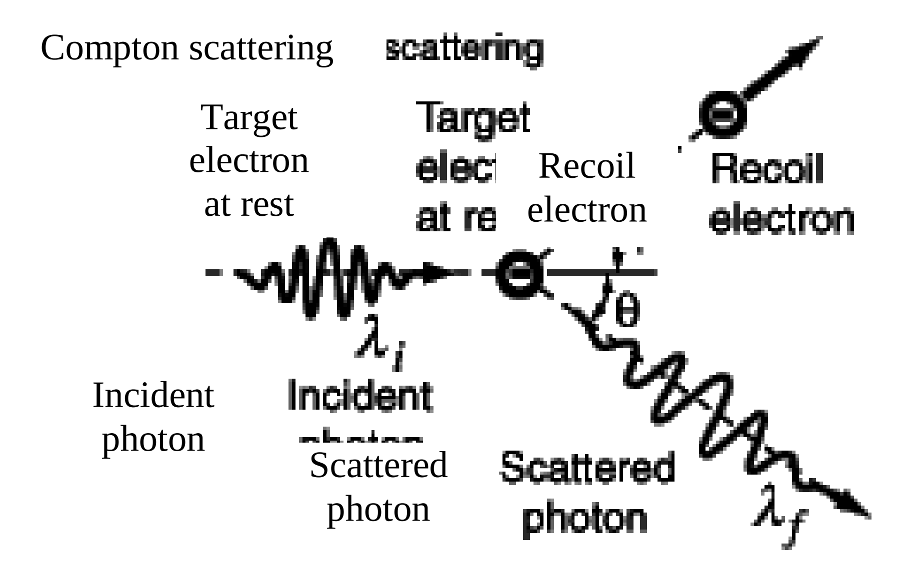
2) فرضيّة دو بروِلّي

في بداية القرن التاسع عشر كان النقاش محتدماً بين الفيزيائيين على طبيعة الضوء، موجات هو أم جسيمات؟ انحسم النقاش (مؤقّتاً) بتجربة يونغ (Young) والتي برهن فيها على أن الأشعة الضوئية الصادرة من مصدرين مختلفين تتداخل مع بعضها تداخلات هدّامة وبنّاءة (constructive & destructive interference) وأنّه لا يمكن تفسير هذه الظاهرة إلاّ إذا اعتُبر الضوء موجاتٍ.

في المقابل لا يمكن تفسير نتائج تجارب التأثير الضوئي إلاّ إذا اعتبر الضوء جسيمات صغيرة (سمّيناها الفوتونات). كما أكّدت التجارب التي أجراها كومبتون (Compton) في العام 1922 أنّ الفوتونات هذه جسيمات حيث أنّها تملك عزماً (زَخَماً momentum)،

فعند اصطدام الضوء بجسيمات خفيفة كالإلكترونات مثلاً فإنّ الإلكترونات تغيّر مسارها، كما أنّ الضوء الساقط على هذه الالكترونات يتغيّر طوله الموجي حسب ما يقتضيه قانون حفظ العزم، ممّا يشير أنّ "جسيمات" الضوء نقلت

جزءاً من عزمها إلى الالكترونات وفقدت بذلك جزءاً من طاقتها فطالت موجتها (تصادم مرن .(elasticcollision



نظر عالم الرياضيات دو بروليّ متأمّلاً في هذه التجارب المتعلّقة بطبيعة الضوء والتي تشير إلى أنّ الضوء ذو طبيعة ثنائية، فتارةً يمكن اعتباره موجة وتارةً يمكن اعتباره جسيمات وتساءل فيما إذا كان من الممكن أن يُوسَّع مفهوم الطبيعة الثنائية ليشمل الجسيمات الأخرى مثل الالكترونات على سبيل المثال. ولكن ما الذي يمكن أن يربط بين الأمواج والجسيمات؟

قدّمت النظرية النسبية لآينشتاين جواباً مقنعا للسؤال الفائت: إنّها الطاقة! فالكتلة – وهي صفة من صفات الأجسام- ما هي إلاّ شكل من أشكال الطاقة، وقد لخّص آينشتاين هذه الحقيقة في معادلته المشهورة والتي تقرّر أنّ محتوى طاقة أيّ جسم يساوي كتلة ذلك الجسم مضروباً بمربّع سرعة الضوء. وحيث أنّ الفوتون له طاقة، فهو

ولا شكّ له كتلة وبالتالي له عزم (تذكّر أنّ العزم يساوي الكتلة مضروبةً بالسرعة **p=m×v**):

$$E = mc^2 = (mc)\cdot c = p\cdot c$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$p\cdot c = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

حسب ما تقتضيه معادلة دو بروِلّي (المعادلة الأخيرة) فإنّ أيّ جسمٍ يتحرك يمكن اعتباره موجة!! حتّى الأجسام الضخمة يمكن أن نعتبرها موجة!!!!

تدريب (1): احسب طول الموجة التي يمثّلها لاعب كرة قدم كتلته 60 كغم يتحرّك في الملعب بسرعة 10 كم/ساعة؟

$$v = 10\,km/h = \frac{10000\ m}{3600\ s} = 2.778\ m/s$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6\times10^{-34}\ Js\ \ s}{60\times2.778\ \ kg\,m} = 3.96\times10^{-35}m$$

نلاحظ في المثال السابق أنّ طول هذه الموجة التي يمثّلها اللاعب ضئيلة جدّاً بحيث لا تحمل أيّ معنى. ولهذا فإنّ الطبيعة الموجيّة لمثل هذه الأجسام الكبيرة لن تظهر أبداً للعيان ولهذا لا يحصل "تداخل" بين لاعبي كرة القدم في الملعب بنّاءً كان أم هدّاماً.

تدريب (2): احسب كتلة فوتون طوله الموجي 450 nm.

تدريب (3): احسب الطول الموجي لإلكترون واقع تحت تأثير جهد كهربائي مقداره 100 V.

تتحوّل طاقة الوضع الكهربائية كلّيّةً إلى طاقة حركة:

$$E_{potential} = E_{kinetic}$$

$$e \times V = \frac{1}{2} m_e v^2$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \times e \times V}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 \times (1.6 \times 10^{-19}) \times 100 \quad VAs}{9.11 \times 10^{-31} \quad kg}} = 5926738.98 \ m/s$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \, Js \qquad s}{(9.11 \times 10^{-31}) \times 5926738.98 \quad kg\,m} = 1.22 \times 10^{-10} \, m = 1.22 \ Angstrom$$

واضح من جواب السؤال السابق أنّ الطول الموجي للإلكترون المتسارع يقع ضمن أشعّة إكس(X-ray)، ومن المعروف أنّ أشعّة إكس تستخدم في تحديد البناء البلوري للأجسام الصلبة، فهل يمكن استخدام الإلكترونات المعجَّلة بدلاً من أشعة إكس لهذا الغرض؟

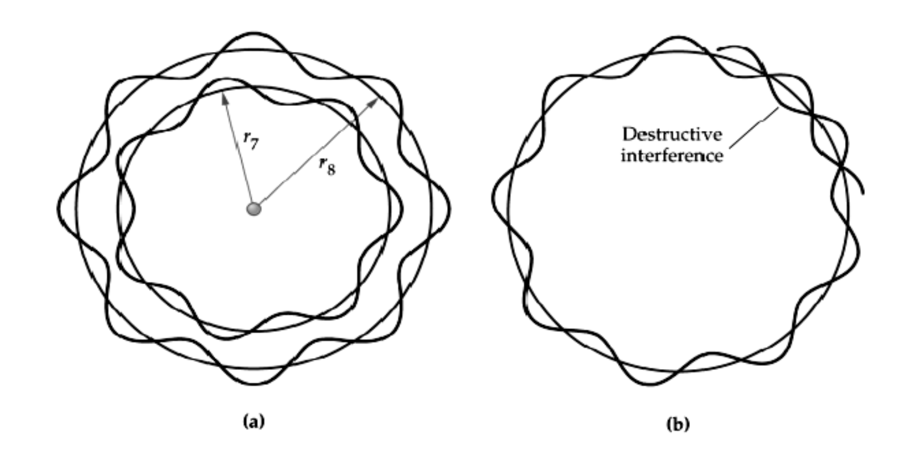
في العام 1927 قام العالمان ديفيسون (Davisson) وجرمر (Germer) بإجراء تجارب حيود (Diffraction) لإلكترونات معجّلة باتجاه صفيحة من النيكل، وقد وجد العالمان أنّ هذه الإلكترونات عند اصطدامها بصفيحة النيكل يحدث لها حيود وينتج عنها أمواج تتداخل فيما بينها تداخلات هدّامة وبنّاءة تؤدّي إلى ظهور "نمط حيود" تماماً كالذي تنتجه أشعّة إكس.

لقد استطاع العالمان تأكيد فرضية دو بروݣلي وإثبات أنّها ليست وهماً رياضيّاً بل حقيقة عمليّة. ومن الجدير بالذكر أنّ

المايكروسكوب الإلكتروني يعتمد في مبدأ تشغيله على حقيقة أنّ الإلكترونات هي أمواج.

من الواجب ذكره في هذه المرحلة أنّ فرضيّة دو بروݣلي قدّمت تفسيراً علميّاً لبعض مسلّمات نظرية بور. فبور لم يقدّم أيّ تفسير لماذا يجب أن يكون العزم الزاويّ من مضاعفات h/2π، ولماذا تكون الالكترونات في مدارات محدّدة، كما أنّه لم يقدّم تفسيراً حقيقيّاً لماذا لا تُصدر الإلكترونات أشعّةً كهرومغناطيسيّة عند دورانها حول النواة. وسنوجز فيما يلي نتائج فرضيّة دو بروݣلي فيما يخصّ نظرية بور:

يوضّح الرسم التالي أنّ محيط المدار الموجود فيه الإلكترون يجب أن يكون من مضاعفات الطول الموجي لذلك الإلكترون وإلاّ تداخلت موجة الإلكترون مع بعضها تداخلاً هدّاماً ممّا يؤدّي إلى فناء الالكترون (b). من هذا نستنتج أنّ هناك مدارات محدّدة يتواجد فيها الإلكترون.



رياضيّاً يكتب الشرط أعلاه على النحو التالي:

$$2\pi r = n\lambda$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$2\pi r = n\frac{h}{mv}$$

$$mvr = L = n\frac{h}{2\pi}$$

ومنه يتبيّن أنّ العزم الزاويّ من مضاعفات h/2π.

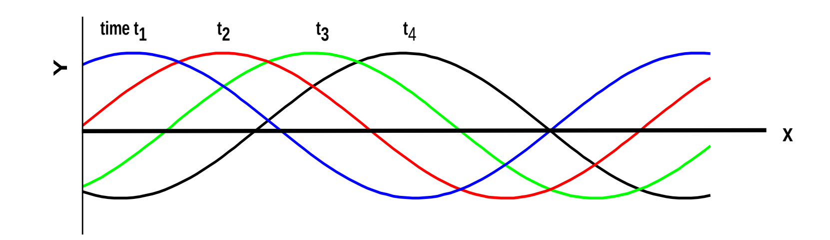
لا تصدر الإلكترونات خلال دورانها حول النواة موجات كهرومغناطيسيّة لأنّها تكون في طبيعتها الموجيّة، فهي موجة لا شحنة متحرّكة.

3) معادلة شرودنجر

ولكن إذا كان الإلكترون موجة، فكّر شرودنجر، فإنّنا ولا شكّ نستطيع أن نطبق عليه معادلة الموجات:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

المعادلة السابقة هي معادلة موجة في بُعدٍ واحد، بمعنى أنّ الموجة تتحرّك فقط في اتّجاهٍ واحد، وليكن في اتّجاه محور السينات x-axis. تمثّل c في المعادلة أعلاه السرعة التي تتحرّك بها الموجة والتي تساوي سرعة الضوء في حالة الأمواج الكهرومغناطيسيّة. أمّا y فتسمّى الإزاحة. ولتوضيح معنى الإزاحة وتأثّرها بالزمن t والمسافة x التي تقطعها الموجة نتأمّل في الموجة الناتجة عن إلقاء حجر في بركة ماء، والمتمثّلة بـ"القمم والوديان" التي تبدأ بالتحرك بعيداً عن مركز إلقاء الحجر.



تسمّى الموجة الناتجة من إلقاء حجر في الماء موجةً عرضيّة لأنّ جزيئات الماء لا تتحرّك باتّجاه الموجة(x) وإنّما تكون حركتها عموديّةً على اتّجاه الموجة، فالجزيئات تتحرّك إلى الأعلى وإلى الأسفل في الاتّجاه y، ويطلق على المسافة التي تقطعها الجزيئات فوق وتحت مستوى الماء الساكن (مستوى الصفر) قبل إلقاء الحجر مصطلح الإزاحة وتكون الإزاحة سالبة إذا كانت الجزيئات تحت مستوى الماء الساكن وموجبةً إذا كانت فوقه. ونلاحظ من الرسم أعلاه أنّ مقدار الإزاحة يعتمد على أمرين اثنين: الأول هو بعد الجزيئات، x، عن مركز الموجة (موضع إلقاء الحجر)

والثاني هو الزمن، t، بعد إلقاء الحجر.ت فنرى في الرسم أنّه عند نقطة زمنيّة محدّدة (t1 مثلاً) تختلف قيمة الإزاحة y بحسب قيمة x، كما وأنّه عند قيمة محدّدة x1 فإنّ الإزاحة تتغيّر مع مرور الزمن (من t1 إلى t4)1.

اقترح شرودنجر أن يُعوَّض في معادلة الأمواج بدلاً من الإزاحة دالّة أخرى تمثّل الموجة الإلكترونيّة وأعطيت هذه الدالّة الرمز ، وتسمّى أيضاً الدالّة الموجيّة:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

من الناحية الرياضيّة فإنّ المعادلة أعلاه هي معادلة تفاضليّة جزئيّة من الدرجة الثانية، ويأخذ الحلّ العام لمثل هذه المعادلات الشكل التالي:

$$\psi(x,t) = C\, e^{i(kx - Qt)}$$

1. الموجات الكهرومغناطيسـيّة هي كذلك موجات عرضـيّة مع الاختلاف أنّه لا توجد جزيئات تتحرّك وإنّما الإزاحة تكون في مقدار الحقل الكهربائي وكذلك الحقل المغناطيسي للموجة الكهرومغناطيسية.

وبالنسبة للموجات فإنّ:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad Q = \omega = 2\pi\nu \qquad C = amplitude$$

يتمّ الآن تعويض الطول الموجي للإلكترون من معادلة دو بروﻟّي وتردد موجته من معادلة بلانك:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \Rightarrow \quad k = \frac{2\pi p}{h}$$

$$\upsilon = \frac{E}{h} \quad \Rightarrow \quad Q = \frac{2\pi E}{h}$$

تصبح بذلك الدالة على النحو التالي:

$$\psi(x,t) = C \cdot e^{2\pi i x p_x / h} \cdot e^{-2\pi i E t / h} \qquad .....(2.1)$$

$$\psi(x,t) = \psi(x) \cdot \phi(t)$$

$$\psi(x) = C \cdot e^{2\pi i x p_x / h} \qquad \phi(t) = e^{-2\pi i E t / h} \qquad ...(2.2)$$

نلاحظ أنّه في المعادلة الأخيرة تمّ قصر p على مركّبتها في البعد x (px) حيث أنّ الموجة موجودة فقط في البعد x. كما نلاحظ أنّنا قمنا بتقسيم الدالة الكلّيّة إلى دالّتين فرعيّتين، إحداهما تعتمد فقط على المكان (x) والأخرى تعتمد فقط على الزمن (t).

نقوم الآن باشتقاق الدالة الكلية بالنسبة للزمن:

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = C\cdot e^{2\pi i x p_x/h}\cdot\left(-\frac{2\pi iE}{h}e^{-2\pi iEt/h}\right)$$

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{2\pi iE}{h}\cdot\psi(x,t)$$

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\left[\psi(x,t)\right]}{\partial t} = E\psi(x,t)$$

نرمز للعملية الرياضية على يسار المعادلة الأخيرة والتي أُخضعت لها الدالة الكلية بالرمز $\hat{H}$، وتصبح المعادلة على النحو التالي:

$$\hat{H} \equiv -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} \qquad ....(2.3)$$

$$\Rightarrow \qquad \hat{H}\psi(x,t) = E\psi(x,t)$$

نتنبّه إلى أنّه لا يمكننا "شطب" ▯ من طرفي المعادل ة $\hat{H}$ ليست شيئاً مستقلاً بل هي عملية رياضية مثل عملية إيجاد الجذر التربيعي في المعادلة 1×1=1√، إذ لا يمكننا أن "نشطب" الواحد من كلا الطرفين ونحصل على 1= √. نرمز بشكلٍ عام لأي عملية رياضية بحرف لاتيني كبير فوقه "قبّعة"($\hat{O}$) ويسمّى مؤثّراً رياضيّاً (mathematicaloperator). وحسب المعادلة الأخيرة فإنّ $\hat{H}$ هي المؤثّر الرياضي الذي إذا أُخضعت له الدالة الكلية فإنّه يُنتِج نفس الدالة مضروبة بالطاقة، وتسمّى $\hat{H}$ لذلك بالمؤثّر الهاميلتوني.

4) المؤثّرات في ميكانيكا الكمّ

تلعب المؤثِّرات الرياضية دوراً مركزيّاً في ميكانيكا الكمّ، فهي تمكّننا من معرفة أيّة صفة فيزيائية للنظام الذي ندرسه. كلّ ما علينا القيام به هو معرفة الدالّة ▯ التي تصف النظام ومن ثَمَّ نقوم بتشغيل المؤثر الرياضي الخاص بتلك الصفة على الدالة ▯ لنحصل على قيمة الصفة الفيزيائية التي نرغب في معرفتها.لنقل مثلاً إنّنا نريد معرفة العزم، p، لنظامٍ ما،

ولنفرض أنّ المؤثر الرياضي الخاص بالعزم معروف لدينا وليكن $\hat{p}$. في حالة العزم بالذات، سنجد أنّ تشغيل المؤثر $\hat{p}$ على الدالة ▯ ينتج الدالة ▯مضروبة بالعزم، أي:

$$\hat{p}\psi = p\psi \qquad \textbf{(2.4)......}$$

ولكن كيف نعرف كُنْهَ المؤثر $\hat{p}$ ؟ للإجابة عن هذا السؤال نقوم باشتقاق الدالة الكلّية ▯t▯x▯▯ بالنسبة لـ x:

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} = C\cdot e^{-2\pi iEt/h}\left(2\pi i\frac{p_x}{h}\cdot e^{2\pi ixp_x/h}\right) = 2\pi i\frac{p_x}{h}\psi(x,t)$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial x} = p_x\psi \qquad \Rightarrow \hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} \qquad ....(2.5)$$

المعادلة الأخيرة إذاً، تعطينا مقدار المؤثّر الخاص بالمركّبة السينية للعزم. بنفس الطريقة نحصل على المؤثّرين الخاصّين بالمركّبتين الأخريين للعزم:

$$\hat{p}_y = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y} \qquad\qquad \hat{p}_z = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}$$

وعلى هذا فإنّ المؤثّر الخاص بالعزم الكلّيّ هو:

$$\vec{p} = \vec{p}_x + \vec{p}_y + \vec{p}_z$$

$$\hat{p} = \hat{p}_x + \hat{p}_y + \hat{p}_z$$

$$\hat{p} = \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}\right)$$

في الغالب نستطيع معرفة المؤثّر الخاص بأية صفة فيزيائية وذلك من القانون الفيزيائي التقليدي الخاص بتلك الصفة. لنقل مثلاً أنّنا نريد معرفة المؤثّر الخاص بطاقة الحركة. نعرف من الفيزياء التقليدية أنّ طاقة الحركة تساوي:

$$E_{kinetic} = K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

$$\hat{K} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{h^2}{8m\pi^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{h^2}{8m\pi^2}\nabla^2$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2 \qquad \textit{Laplacian Operator}$$

بالإضافة للمؤثّرات الرياضية الخاصة بالعزم وطاقة الحركة نذكر أيضاً المؤثّرين التاليين:

الصفة الفيزيائية	رمزها	المؤثر
الموقع (المكان)	**x**	**x**
طاقةالوضع	**V**	**V**

بإمكاننا الآن تحديد المؤثّر الخاص بالطاقة الكلّيّة للنظام والمتمثّلة بمجموع طاقتي الوضع والحركة. هذا المؤثّر هو المؤثّر الهاميلتوني:

$$E_{total} = E_{kinetic} + E_{potential} = K + V$$

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} = -\frac{h^2}{8m\pi^2}\nabla^2 + V \qquad ......(2.6)$$

بمقارنة المعادلتين (2.6) و(2.3) نستنبط أنّ:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z,t) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z,t)\right]\psi(x,y,z,t) = E\psi(x,y,z,t) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi(x,y,z,t)}{\partial t} \quad .....(2.7)$$

من الواجب ذكره بالنسبة للمؤثّرات أنْ ليس كلّ الصفات الفيزيائيّة تنطبق عليها المعادلة (2.4). نميّز هنا بين حالتين:

الصفة الفيزيائية تنطبق عليها المعادلة (2.4)، أي أنّ

$$\hat{F}\psi = F\psi$$

حيث أنّ $\hat{F}$ هو المؤثر الخاص بالصفة الفيزيائية F. في هذه الحالة فإننا عندما نقوم بقياس القيمة الفيزيائية F، نحصل في كلّ مرّة على نفس القيم المحدَّدَة للصفة F، وحسب ما تحدده المعادلة. الطاقة والعزم من هذه الصفات.

الصفة الفيزيائية لا تنطبق عليها المعادلة (2.4). في هذه الحالة فإنّنا عندما نحاول قياس F، فإنّنا كلّ مرة نقوم فيها بالقياس نحصل على قيمة مختلفة بعض الشيء عن التي قبلها ممّا يعني أنّ هناك توزيعاً إحصائيّاً لقيم F، عندها نستطيع حساب

متوسط حسابي أو ما يسمّى بالقيمة المتوقّعة (expectation value) لقيم F على النحو التالي:

$$\overline{F} \equiv \langle F \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^{*} \hat{F} \psi \, d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^{*} \psi \, d\tau} \qquad (2.8)........$$

⍰⍰ هي الدالة القرينة (conjugate function) بالنسبة للدالاّت المركبة (complex functions) والتي تحتوي على العدد التخيّلي i. ويتمّ تعويضها في المعادلة إذا كانت الدالة مركّبة، أمّا إذا كانت الدالة ⍰ حقيقية فإنّ الدالة القرينة ⍰⍰ هي نفس الدالة ⍰، ⍰⍰⍰⍰.

[تكتب الأعداد المركبة على الصورة a+bi حيث أنّ a و b هي أعداد حقيقية و i هي $\sqrt{-1}$. عند تربيع هذا العدد فإنّ i لا تختفي(a+bi)(a+bi)=a2+2abi-b2، أمّا إذا ضربنا (a-bi)بـ(a+bi) فإنّنا نحصل على (a2-b2) ويختفي بذلك العدد التخيّلي i. يُسمّى (a-bi) بالعدد القرين لـ (a+bi). وبنفس الطريقة فإنّ الدالة (e-iy) هي القرينة للدالة (⍰eiy لأنّ حاصل ضربهما يؤدي إلى اختفاء i بخلاف ما إذا ضربت الدالة بنفسها.]

هناك صفات عديدة هامّة فيما يخصّ المؤثّرات تشترطها ميكانيكا الكم لا مجال الآن لذكرها ولكن تجدر الإشارة إلى صفة التبادليّة في المؤثّرات لما يترتّب عليها من أهمّية. لنفرض أنّ المؤثر $\hat{F}$ هو المؤثر الخاص بالصفة الفيزيائية F، وأنّ المؤثر $\hat{O}$ هو المؤثر الخاص بالصفة الفيزيائية O؛ يكون المؤثّران تبادليّين إذا تحقّق الشرط التالي:

$$\hat{F}\left(\hat{O}\psi\right)=\hat{O}\left(\hat{F}\psi\right)$$

بمعنى أنّه لا فرق فيما إذا "شُغِّل" المؤثّر $\hat{O}$ أوّلاً على الدالة □ ومن ثَمّ "شُغِّل" المؤثّر $\hat{F}$ على الناتج أو العكس (مثل 3×5=5×3). في مثل هذه الحالة يمكن قياس الصفتين الفيزيائيتين F و □ في نفس الوقت بدقة. أمّا إذا لم يتحقّق شرط التبادليّة فلا يمكن قياس الصفتين في نفس الوقت بدقّة وإنّما تكون مَعْرِفة صفة على حساب معرفة الأخرى.

5) عَوْدٌ إلى معادلة شرودنجر وصفات الدالة الموجية

تسمّى المعادلة (2.7) معادلة شرودنجر المعتمدة على الزمن (time-dependent).في حالات كثيرة يكون النظام مستقراً (stationary) ممّا يعني أنّ النظام لا يتغيّر مع الزمن، عندها تكون الدالة الفرعية $\phi(t)$ثابتة لا متغيرة

ويمكن بالتالي حذفها من طرفي المعادلة لنحصل على معادلة شرودنجر غير المعتمدة على الزمن (time-independent) (2.9):

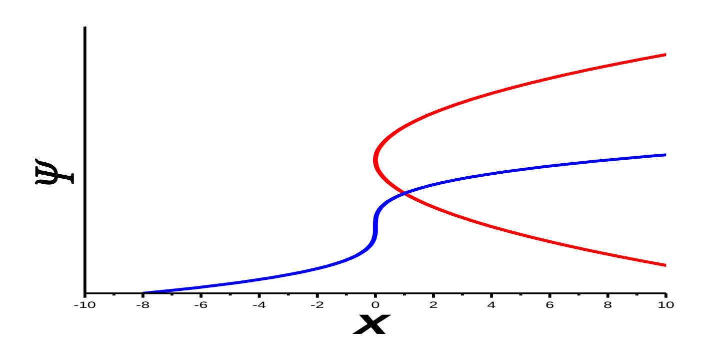
$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z,t)\right]\psi(x,y,z,t) = E\psi(x,y,z,t)$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z,t)\right]\psi(x,y,z)\phi(t) = E\psi(x,y,z)\phi(t)$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \qquad ....(2.9)$$

تنبع أهمّية معادلة شرودنجر من أنّها -إذا استطعنا حلّها- نحصل على الدالة □ والتي بدورها هي مصدر كلّ المعرفة عن صفات النظام الفيزيائية. إلاّ أنّ حلّ معادلة شرودنجر ليس سهلاً كما قد يبدو للوهلة الأولى، بل على العكس تماماً. وفي معظم الأحيان يكون الحلّ مضبوطاً (exact) متعذّراً، الأمر الذي أدّى إلى تطوير طرق حلّ تقريبية لإعطاء جواب تقريبي. وممّا يساعد على الحلّ أنّ هناك شروطاً رياضية يجب توفّرها في الدالة الموجية حتى تكون مقبولة نوجزها فيما يلي:

أ. أن تكون الدالة أحاديّة القيمة (single-valued)، بمعنى أنّه لكلّ قيمة محدّدة من x هنالك قيمة واحدة فقط لـ□□.□ يمثّل الرسم التالي دالّتين، إحداهما أحادية القيمة (الأزرق) والأخرى متعدّدة القيمة (الأحمر) حيث نجد في الأخيرة أنّ هناك قيمتين مختلفتين لـ □لنفس القيمة من x، مثلاً x=6.



ولكن لماذا يشترط في الدالة الموجية أن تكون أحادية القيمة؟ إنّ الدالة الموجية هي مجرّد دالّة رياضيّة لا تحمل أيّ معنىً فيزيائيّ، وممّا يدل على ذلك أنّ الدالة الموجيّة تحتوي في كثيرٍ من الأحيان على أعداد خياليّة. إلاّ أنّ العالم ماكس بورن أعطى مربّع الدالة الموجيّة ⊠⊠ (أو حاصل ضرب الدالة بقرينتها إنْ كانت مركّبة ⊠⊠⊠) معنىً فيزيائياً هو احتمالية تواجد الجسم الموصوف بهذه الدالة في نقطة مكانيّة محدّدة (ونقطة زمانيّة محدّدة إذا لم تكن الحالة الموجود فيها ذلك الجسم مستقرّة). فإذا

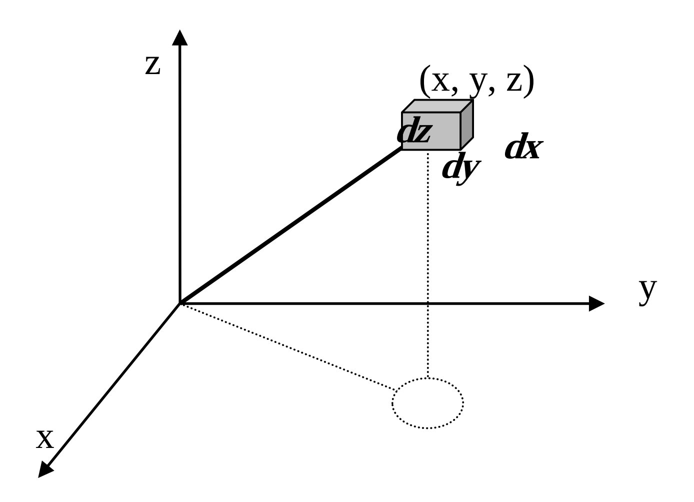
عرفنا الدالة الموجية الخاصة بإلكترون يدور حول نواة ذرة الهيدروجين فإنّنا نستطيع أن نعرف من مربّع الدالة الموجية احتمالية تواجد الإلكترون في الأمكنة المختلفة المحيطة بالنواة.

نعبّر رياضيّاً عن هذه الفكرة بالمعادلة التالية:

$$P(x,y,z) = \psi^2 d\tau \qquad\qquad P(x,y,z) = \psi\psi^* d\tau$$

$$d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$$

حيث أنّ P هي احتمال تواجد الجسم في حجم غير متناه في ضآلته (d□) عند النقطة (x,y,z) في الفضاء.

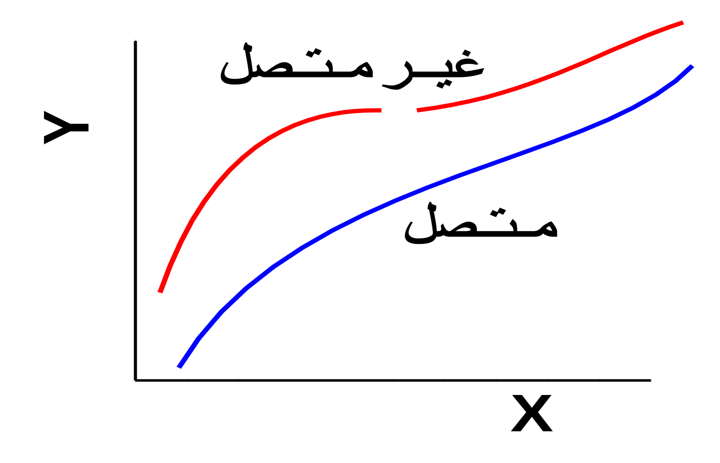


ويطلق أيضاً على مربّع الدالة الموجية □□(□□□) مصطلح كثافة الاحتمالية □(probability density) لأنّه حاصل قسمة الاحتمالية على الحجم كما يتّضح من المعادلة السابقة:

$$\psi^2 = \frac{P(x,y,z)}{d\tau} \qquad\qquad \psi\psi^* = \frac{P(x,y,z)}{d\tau}$$

إذا أقررنا بصحة تفسير بورن لمربع الدالة الموجية، وجب أن تكون الدالة الموجية أحادية القيمة، إذ لو كانت متعددة القيمة (قيمتان مختلفتان ل⊠⊠) لوجب أن يكون هناك احتمالان مختلفان لتواجد الجسم في نفس النقطة، وهذا بالبداهة مرفوض.

يجب أن تكون الدالة الموجية ⊠ متّصلة (continuous) وكذلك أنْ تكون مشتقتها متّصلة، فهذا ممّا يضمن قابلّيتها للاشتقاق وهو ما نحتاجه في معادلة شرودنجر. كما أنّ كون الدالة غير متّصلة يؤدّي إلى كون احتمال تواجد الجسم في نقطة عدم الاتصال غير معرّف.

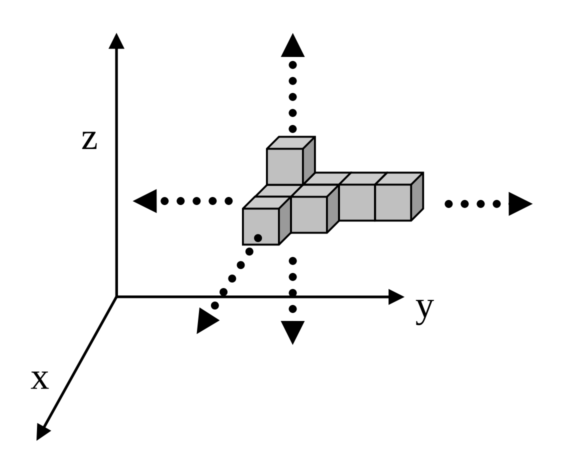


يجب أن يكون لتكامل مربع الدالة الموجية قيمة معرّفة وليس ما لا نهاية (quadratically integrable). كما أنّ الدالة نفسها يجب أن تكون معرّفة في كلّ نقطة ولا يجوز أن تكون مالانهاية وإلاّ كان احتمال تواجد الجسيم في تلك النقطة مالانهاية وهو أمر غير مقبول فيزيائيّاً.

نتساءل الآن: ما هو احتمال أن نجدَ مثلاً الإلكترون الدائر حول نواة ذرة الهيدروجين في الفضاء الممتدّ إلى المالانهاية؟ نحن لا نشكّ بوجود ذلك الإلكترون، نحن متأكّدون من أنّه موجود في كوننا، وعلى هذا فاحتمال وجوده في الفضاء الممتدّ

إلى المالانهاية حول نواة الهيدروجين هو 100% أو 1. وإذا كان احتمال تواجد الإلكترون في الحجم $d\tau$ الموجود عند النقطة (x,y,z) في الفضاء هو $P(x,y,z)=\psi^2 d\tau$ ، فإنّ احتمال تواجد الإلكترون في الفضاء الممتدّ إلى المالانهاية هو مجموع احتمالات تواجده في كلّ الأحجام $d\tau$ المتراصّة حول بعضها مكوّنةً الفضاء إلى المالانهاية. والمجموع في لغة الرياضيات هو التكامل، إذاً

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* d\tau = 1$$



تُسمّى المعادلة الأخيرة شرط العيارية (Normalization condition)، وهي السبب فيما اشترط سابقاً من كون مربّع الدالة الموجية قيمة معرّفة لا مالانهاية.

6) شرط التعامد (Orthogonality condition)

عند تشغيل مؤثّر ما ($\hat{O}$) على دالّة ما (f) ويكون ناتج تلك العملية الرياضية هو نفس الدالة f مضروبة بعدد (λ)، فإنّ المعادلة التي تمثّل العمليّة أعلاه تسمّى معادلة القيمة المميّزة أو معادلة القيمة الذاتيّة (eigenvalue equation). تسمّى الدالة f الدالة المميزة (أو الذاتيّة) (eigenfunction) للمؤثر $\hat{O}$، كما يسمّى العدد λ بالقيمة المميّزة (eigenvalue).

$$\hat{O} f = \lambda \cdot f$$

إنّ الهدف من حلّ معادلات القيمة المميزة هو معرفة أي الدالاّت هي دالاّت مميزة للمؤثّر المستخدم، ومن ثَمَّ معرفة القيمة المميزة لكل دالّة مميزة. وعندما نقوم بحلّ معادلات القيمة المميزة فإنّنا نحصل على ما لانهاية من الدالاّت التي تصلح لأنْ تكون دالاّت مميزة، وهنا نفرّق بين حالتين:

أنْ يكون لكلّ دالة مميزة قيمة مميزة تختلف عن الأخرى.

أنْ يكون لدالاّت مميّزة مختلفة نفس القيمة المميّزة، وهنا نتكلّم عمّا يسمّى بحالة التفسّخ (degeneracy).

لتوضيح المفاهيم السابقة نتأمّل في معادلة شرودنجر. إنّ معادلة شرودنجر هي معادلة قيمة مميّزة كما هو واضح، حيث أنّ المؤثّر المستخدم هو مؤثّر الطاقة والقيمة المميّزة هي طاقة النظام. ولنكون أكثر تحديداً، نتأمّل في معادلة شرودنجر الخاصّة بذرّة الهيدروجين.

$$\hat{H}\psi = E\psi$$
$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

يرمز الحرف n الذي تمّت إضافته في المعادلة إلى أنّ هناك عدة دالاّت (n من الدالاّت) تصلح لأن تكون دالات مميّزة، وأنّ هناك قيمة مميّزة من الطاقة لكل دالّة مميّزة. ويوضّح الجدول التالي بعضاً من هذه الدالاّت المميّزة وطاقتها لإلكترون ذرة الهيدروجين:

n	الدالّة المميزة	القيمة المميزة
1	⊠1s	E1s
2	⊠2s	E2s
3	⊠2px	E2p
4	⊠2py	E2p
5	⊠2pz	E2p
6	⊠⊠s	E3s

نلاحظ في الجدول أعلاه أنّ هناك ثلاث دالات مميزة لها نفس القيمة المميزة وهي الدالات الخاصة بالفلك p. نقول إنّ الأفلاك px وpy وpz متفسّخة (degenerate).

في حال الدالاّت المميّزة غير المتفسخة (non-degenerate) ينطبق شرط التعامد:

لتكن ψ_i دالة مميزة و ψ_j دالة مميزة أخرى لها قيمة مميزة مختلفة عن تلك التي للدالة ψ_i.

ينصّ شرط التعامد على أنّ

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_j \psi_i \, d\tau = 0 \qquad\qquad \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^* \psi_i \, d\tau = 0$$

أمّا شرط العياريّة فيكون:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^2 d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^* \psi_i \, d\tau = 1$$

تدريب (4): أيٌّ من الدالات التالية هي دالّة مميّزة للمؤثّر $\frac{d}{dx}$، وأيٌّ منها هو دالّة مميّزة للمؤثّر $\frac{d^2}{dx^2}$. احسب القيمة المميّزة إنْ أمكن.

أ.　　eikx　　ب.　　cos(kx) ج.　　k

د.　　kx　　هـ.　　e-ax2

نسأل أنفسنا:هل تنطبق معادلة القيمة المميّزة على الدالاّت المذكورة؟ نجرّب!

$$\frac{d}{dx}\left(e^{ikx}\right) = ik\,e^{ikx}$$
$$\frac{d}{dx} f = \lambda f$$
$$yes, \quad eigenvalue \ \lambda = ik$$

نكمل الحلّ بنفس الطريقة للدالاّت الأخرى وكذلك للمؤثّر الثاني.

تدريب (5): هل تصلح الدالة eikx لأن تكون دالّة موجيّة؟ وضّح إجابتك!

تدريب (6): أوجد في كلٍّ من الدالات التالية قيمة الثابت A بحيث تكون الدالة عياريّة.

أ. =Ae-kx (0 ≤ x <∞)　　ب. Asin(ax/L) (0 ≤ x ≤ L)

$$\int_0^{\infty}\left(Ae^{-kx}\right)\cdot\left(Ae^{-kx}\right)dx = 1$$
$$A^2\int_0^{\infty} e^{-2kx}dx = -\frac{A^2}{2k}\left[e^{-2kx}\right]_0^{\infty} = -\frac{A^2}{2k}\left[0-1\right] = \frac{A^2}{2k} = 1$$
$$A = \pm\sqrt{2k}$$

تدريب (7): هل تصلح الدالة sin(ax/L) لأن تكون دالّة موجيّة؟ وضّح إجابتك!

تدريب (8): هل الدالّتان 2e-2x و 4e-8x متعامدتان (∞> x ≤ 0)؟ وضّح إجابتك!

7) مبدأ عدم التأكّد لهايزنبرج (Heisenberg Uncertainty Principle)

هل بالإمكان أن نحدد في نفس الوقت مكان وسرعة أي جسم بدقّة كبيرة؟ للإجابة على هذا السؤال نحتاج –حسب قواعد ميكانيكا الكم- إلى معرفة فيما إذا كان المؤثر الخاص بالمكان والمؤثّر الخاص بالعزم (العزم=السرعة مضروبة بالكتلة) تبادليّين، كما قدّمنا عند الكلام على المؤثّرات(ص 37).لنجرّب ذلك على أيّ جسم موصوف بالدالّة الموجية :

$$\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} \qquad \hat{x} = x$$

$$\hat{x}(\hat{p}_x\psi) = \hat{x}\left(\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = x\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

$$\hat{p}_x(\hat{x}\psi) = \hat{p}_x(x\psi) = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial(x\cdot\psi)}{\partial x} = \frac{h}{2\pi i}\left(\psi + x\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = \frac{h}{2\pi i}\psi + x\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

$$\hat{p}_x(\hat{x}\psi) \neq \hat{x}(\hat{p}_x\psi)$$

حيث أنّ المؤثّرين غير تبادليين فإنّه لا يمكننا في نفس الوقت أن نحدّد مكان الجسم وعزمه (وبالتالي سرعته) بدقّة كبيرة، فإذا أمكننا تحديد مكانه بدقّة كبيرة فإنّ ذلك يعني أنّنا لا نعرف سرعته بدقة، والعكس صحيح. رياضيّاً يُعبّر عن هذه العلاقة والتي تسمّى بمبدأ عدم التحديد لهايزنبرج بالمعادلة التالية:

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

حيث أنّ q هو مقدار الخطأ في تحديد الموقع و p هو مقدار الخطأ في تحديد العزم وبالتالي السرعة.

تدريب (9): عند تحديد سرعة رصاصة كتلتها 1 غم انطلقت من مسدّس كان الخطأ التجريبي في قيمة السرعة المحدّدة 2 m/s. احسب مقدار الخطأ في تحديد موقع الرصاصة.

$$\Delta p = \Delta(mv) = m \cdot \Delta v$$

$$\Delta q \geq \frac{h}{4\pi\,\Delta p} = \frac{h}{4\pi\, m\,\Delta v}$$

$$\Delta q \geq \frac{6.6\times10^{-34} \quad J\,s}{4\times3.14\times\left(1\times10^{-3}\,kg\right)\times\left(2\times10^{-6}\;ms^{-1}\right)} = 2.6\times10^{-26}m$$

لا شكّ أنّ الخطأ في تحديد موقع الرصاصة ضئيل جدّاً بل ومهمل من الناحية العمليّة، أفلا نستطيع الزعم بأنّ السرعة والموقع قد تمّ بالفعل تحديدهما بدقة كبيرة في نفس الوقت؟ نعم صحيح، ولكن هذه الدقة لا تتحقق إلا مع الأجسام الكبيرة أمّا الأجسام الدقيقة المجهرية (microscopic) فبسبب كتلتها الضئيلة جدّاً يكون الخطأ كبيراً كما يتّضح في المثال التالي:

تدريب (10): حدّد مقدار الخطأ في سرعة إلكترون نعرف أنّه يتواجد ضمن فترة (interval) عرضها 50 pm.

$$\Delta q = 50\ pm = 50 \times 10^{-12}\, m$$

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi\, m\, \Delta q}$$

$$\Delta v \geq \frac{6.6 \times 10^{-34}\, J\, s}{4 \times 3.14 \times \left(9.1 \times 10^{-31}\, kg\right) \times \left(50 \times 10^{-12}\, m\right)} = 1154896\ m/s \approx 1155\, km/s$$

من علاقة عدم التحديد بين السرعة والموقع نستطيع أيضاً أن نستنبط علاقة عدم تحديد بين الطاقة والزمن:

$$q = v \cdot t \qquad \Delta q = v \cdot \Delta t$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \qquad dE = \frac{2}{2} m v\, dv = v \cdot d(m \cdot v) = v \cdot dp$$

$$\Delta E = v \cdot \Delta p \qquad \Delta p = \frac{\Delta E}{v}$$

$$\Delta q \cdot \Delta p = (v \cdot \Delta t) \cdot \left(\frac{\Delta E}{v} \right) = \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$

ولتوضيح علاقة عدم التحديد بين الطاقة والزمن نضرب المثال التالي: تطلق بعض النظائر المشعة جسيمات ألفا من أنويتها بحثاً عن الاستقرار. جسيمات ألفا هذه جسيمات ثقيلة نسبيّاً إذ إنّها تَعْدِل نواة ذرة الهيليوم (بروتونان ونيوترونان)، ولذلك يمكن تحديد طاقتها عند انطلاقها تاركةً نواة ذلك العنصر المشعّ بدقّة كبيرة، ممّا يعني أنّ ΔE صغيرة جدّاً. ينتج من علاقة عدم التحديد أنّ Δt كبيرة، وهذا يعني أنّه كلّما كانت معرفتنا بطاقة الجسيمات المنبعثة أدقّ كلّما كان جهلنا بالزمن الذي حصل فيه انبعاث جسيمات ألفا من النواة أكبر. بكلمات أخرى، نحن لا نستطيع أن نتنبّأ بدقّة متى سيحصل انبعاث جسيمات ألفا.

من الواجب تذكّره عند هذه النقطة أنّ مبدأ عدم التحديد لا يقتصر على السرعة والموقع أو الطاقة والزمن بل يشمل أيّة صفتين فيزيائيتين لا يكون المؤثّران الخاصّان بهما تبادليّين. كما يجب التنبّه إلى أنّ عدم قدرتنا على تحديد هذه الصفات الفيزيائية بدقة لا علاقة له بالتقدّم التكنولوجي للبشرية، فعلاقة عدم التحديد هي علاقة
مبدئية من أصول ميكانيكا الكم، ومهما عَلَتْ علومنا لن نستطيع أبداً أن نعرف على سبيل المثال سرعة وموقع إلكترون بدقة بالغة في نفس الوقت.

أخيراً نذكر في هذا المجال معادلةً تساعدنا في تقدير الخطأ المصاحب لقياس أيّة قيمة فيزيائية :

$$\Delta F = \sqrt{\overline{F^2} - \overline{F}^2}$$

حيث أنّ $\overline{F^2}$ هو المتوسط الحسابي (معدّل) لمربّع القيمة الفيزيائية، أمّا $\overline{F}^2$ فهو مربّع معدّل القيمة الفيزيائية، ويمكن حساب كلٍّ منهما بواسطة المعادلة (2.8).

8) ملاحظة أخيرة:

إذا كانت الدالة ψ_i حلاً لمعادلة القيمة المميّزة $\hat{F}\psi = F\psi$، وكانت الدالة ψ_j حلاً آخر لنفس المعادلة وبنفس القيمة المميّزة F، فإنّ أيّة تركيبة خطّيّة (linear combination, $a\psi_i+b\psi_j$) من الحلّين المذكورين هي أيضاً حلّ لنفس المعادلة.

البرهان:

$$\hat{F}\left(a\,\psi_i + b\psi_j\right) = \hat{F}\left(a\,\psi_i\right) + \hat{F}\left(b\,\psi_j\right) = a\,\hat{F}\,\psi_i + b\,\hat{F}\,\psi_j$$

$$but \qquad \hat{F}\,\psi_i = F\,\psi_i \qquad and \qquad \hat{F}\,\psi_j = F\,\psi_j$$

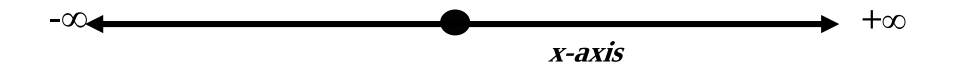
$$then \qquad \hat{F}\left(a\,\psi_i + b\psi_j\right) = a\,F\,\psi_i + b\,F\,\psi_j = F\left(a\,\psi_i + b\psi_j\right)$$

$$\therefore \quad a\,\psi_i + b\psi_j \text{ is an eigenfunction.}$$

الفصل الثالث
تطبيقات معادلة شرودنجر لجسيم الحرّ والجسيم في صندوق

الجسيم الحرّ (free particle)

الجسيم الحر هو الجسيم الذي لا توجد قيود على حركته في الفضاء من ∞- إلى ∞+، كما أنّ الطاقة الوضعية لهذا الجسيم V تكون صفراً لعدم وجود قوى تجاذب وتنافر تؤثّر عليه.ولأغراض التبسيط يتمّ قصر المسألة على حركة جسيمٍ حرٍّ في بعد واحد، وليكن البعد السيني.



نكتب الآن معادلة شرودنجر الخاصة بهذا الجسيم مع الأخذ بعين الاعتبار أنّ طاقته الوضعية هي صفر وأنّه يتحرّك في البعد السيني فقط:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x) \qquad (3.1)$$

الحلّ العام لهذه للمعادلة الأخيرة هو $\psi = A\cdot e^{ikx} + B\cdot e^{-ikx}$، وهو تركيبة خطّية من الدالتين $\psi = A\cdot e^{ikx}$ و $\psi = B\cdot e^{-ikx}$ حيث أنّ كلاًّ من هاتين الدالتين يصلح وحده لأن يكون حلاًّ لمعادلة القيمة المميزة (3.1).

الحالة الأولى:A=0 أو B=0.

$$
\begin{aligned}
&B = 0\\
&\psi = A\cdot e^{ikx} \qquad \frac{\partial\psi}{\partial x} = ikA\cdot e^{ikx} \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = i^2k^2A\cdot e^{ikx} = -k^2A\cdot e^{ikx}\\
&Energy: -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(-k^2A\cdot e^{ikx}\right) = \frac{h^2k^2}{8\pi^2 m}\psi = E\psi(x)\\
&E = \frac{h^2k^2}{8\pi^2 m} \qquad (3.2)\\
&Momentum: \quad \hat{p}_x\psi = p_x\psi\\
&\qquad \hat{p}_x\psi = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{h}{2\pi i}ikA\cdot e^{ikx} = \frac{hk}{2\pi}\psi = p_x\psi\\
&p_x = \frac{hk}{2\pi}
\end{aligned}
$$

أمّا

إذا تمّ تعويض A=0، فإنّ الطاقة ستكون $E = \frac{h^2k^2}{8\pi^2 m}$ **كما هو الحال مع B=0، أمّا العزم px**

فسيكون $p_x = -\frac{hk}{2\pi}$ **ممّا يعني أن الجسيم يتحرّك في الاتّجاه المعاكس.**

من معادلة طاقة الجسيم الحرّ (3.2) نرى أنّ الطاقة غير مكمّاة (not quantized)، إذ لا قيود على قيمة الثابت k ويجوز أن يأخذ أيّة قيمة حقيقيّة. نتساءل الآن: ما هو احتمال أن يكون الجسم في مكان ما غير متناهٍ في ضآلته (dx) على الخط المستقيم؟

$$P = \psi^* \psi \; dx$$
$$\psi^* \psi = (A \cdot e^{ikx})^* (A \cdot e^{ikx}) = (A \cdot e^{-ikx})(A \cdot e^{ikx}) = A^2$$

إنّ احتمال وجود الجسيم على أيّة نقطة في الخط المستقيم الممتد من ∞- إلى ∞+ هو قيمة ثابتة بغضّ النظر عن الموقع نفسه (قيمة x)، بمعنى أنّه لا يوجد مكان يكون احتمال تواجد الجسيم فيه أعلى من مكانٍ آخر. وبكلمات أخرى: نحن لا نستطيع أن نتنبّأ أين سيكون الجسيم على الخط عندما نحاول تجريبيّاً تحديد مكانه.

الحالة الثانية: A=B.

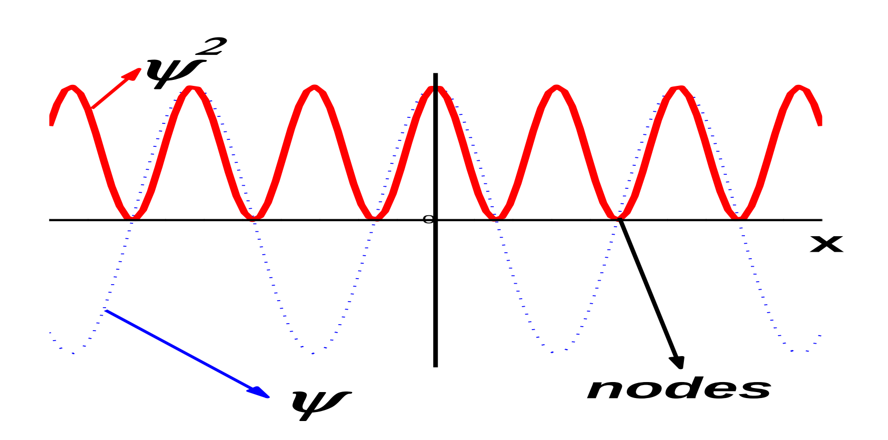
$$\psi = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx} = A \cdot e^{ikx} + A \cdot e^{-ikx} = A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right)$$
$$Euler's\ Formula: \quad e^{i(ax)} = \cos(ax) + i\sin(ax)$$
$$\psi = A[\cos(kx) + i\sin(kx) + \cos(-kx) + i\sin(-kx)]$$
$$with \quad \cos(-x) = \cos(x) \qquad and \qquad \sin(-x) = -\sin(x)$$
$$\psi = 2A\cos(kx) \qquad \frac{\partial \psi}{\partial x} = -2kA\sin(kx) \qquad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -2k^2 A\cos(kx)$$
$$\hat{H}\psi = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{h^2}{8\pi^2 m}2k^2 A\cos(kx) = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}2A\cos(kx) = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}\psi$$
$$E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}$$

إنّ طاقة الجسيم الحرّ التي نحصل عليها في الحالة الثانية لا تختلف عمّا حصلنا عليه في الحالة الأولى (المعادلة 3.2). ولكن كما سنرى، فإنّ كثافة الاحتمالية مختلفة:

$$P = \psi^* \psi \ dx$$
$$\psi^* \psi = [2A \cdot \cos(kx)]^* [2A \cdot \cos(kx)] = 4A^2 \cos^2(kx)$$

يمثّل الرسم أدناه الدالة الموجية ☒(المنحنى الأزرق) وكثافة الاحتمالية ☒☒☒ (المنحنى الأحمر) عندما تكون A=B=1/2. نلاحظ أنّ احتمال أن نجدَ الجسيم الحرّ في بعض الأماكن أكبر منه في أماكن أخرى، بخلاف الحالة الأولى عندما كانت B تساوي صفراً، وتمثّل القيمة القصوى في منحنى كثافة الاحتمالية (الأحمر) المواقع التي يكون احتمال أن نجدَ الجسيم فيها أكبرَ ما يمكن.كما نلاحظ من الرسم أنّ هناك مواقعَ

على الخط يُحظَر على الجسيم التواجدُ فيها، حيث أنّ كثافة احتمالية تواجد الجسيم في هذه المواقع هي صفر، وتسمّى هذه المواقع العقد (nodes).



لنحاول الآن معرفة العزم من معادلة القيمة المميّزة الخاصّة بالعزم. إذا استخدمنا الدالة الموجية بصورتها التي تحتوي على جيب التمام ((2Acos(kx)) فإنّها لن تعطينا معادلة قيمة مميّزة، وكذلك الأمر إذا استخدمنا التركيبة الخطّيّة الأصلية (Aeikx+Ae-ikx):

$$\hat{p}_x \psi = p_x \psi \qquad \Rightarrow \qquad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi$$

$$\psi = 2A\cos(kx) \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\partial \psi}{\partial x} = -2A\sin(kx)$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial x} = -\frac{h}{\pi i}A\sin(kx) \qquad (not\ \ eigenvalue\ eq.)$$

$$\psi = A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = \left(ikAe^{ikx} - ikAe^{-ikx}\right) = ikA\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right)$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{hk}{2\pi}A\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) \neq const.\,\psi$$

$$\Rightarrow \qquad (not\ \ eigenvalue\ eq.)$$

للخروج من هذا المأزق نحسب القيمة المتوقّعة للعزم حسب المعادلة (2.8) مع ملاحظة أنّ التكامل في المقام يساوي 1 إذا افترضنا كون الدالة الموجية ψ عيارية (شرط العيارية):

$$\overline{p}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{p}_x \psi \, dx$$

$$\overline{p}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right)^* \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right) dx$$

$$\overline{p}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right)^* \frac{hk}{2\pi}\ A\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) dx$$

$$\overline{p}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} A\left(e^{-ikx} + e^{ikx}\right) \frac{hk}{2\pi}\ A\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) dx$$

$$\overline{p}_x = A^2 \frac{hk}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(e^{-ikx} + e^{ikx}\right)\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) dx$$

$$\overline{p}_x = A^2 \frac{hk}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-e^{-2ikx} + e^{2ikx}\right)\ dx = 0$$

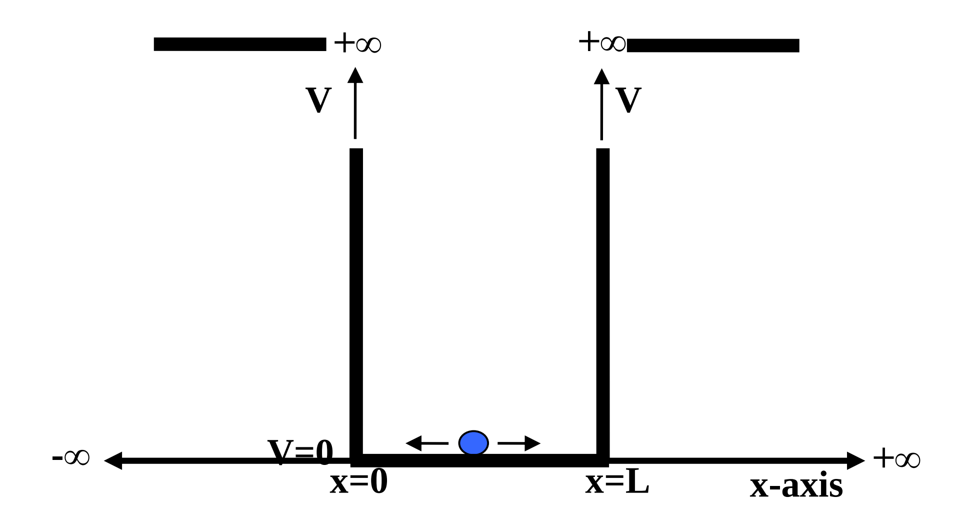
(أثبت أنّ التكامل في المعادلة الأخيرة هو صفر).

تدلّ المعادلة الأخيرة على أنّ متوسط قياساتنا للعزم ستكون صفراً. لماذا؟ نتذكّر هنا أنّ التركيبة الخطية هي تركيبة من حلّين، أوّلهما يعطينا جسيماً يتحرّك باتّجاه اليمين وعزمه موجب ($p_x = \frac{hk}{2\pi}$) والحلّ الثاني يعطينا جسيماً يتحرّك نحو الشمال

وعزمه سالب ولكن مساوٍ في المقدار للعزم الأوّل ($p_x = -\frac{hk}{2\pi}$). وحيث أنّ الحلّ الكلي هو "مزيج" (superposition) من الحلول المختلفة، فإنّ الحلّ الكلي معناه أنّ هنالك احتمالاً مقداره 50% أن نجد الجسيم متحرّكاً نحو اليمين، واحتمالاً 50مقداره % أن نجده متحرّكاً نحو اليسار.

الجسيم في صندوق (particle-in-a box)

ماذا يحدث عندما نقيّد حركة الإلكترون ولا نسمح له إلاّ بالتحرّك داخلَ مجالٍ محدّد؟ يُسمّى هذا الوضع "الجسيم في صندوق" حيث يتحرّك الجسيم حركةً حرّةً في داخل "الصندوق" ولا يُسمح له بمغادرته، ويعبّر عن هذا الصندوق بالرسم التالي:



يتحرّك الجسيم حركة حرّةً ما بين x=0 و x=L، حيث تكون طاقته الوضعيّة صفراً (V=0).

لكنّه لا يستطيع أن يتواجد في النقطتين x=0 و x=L أو

أن يتجاوزهما، وذلك لوجود أسوار عظيمة من الطاقة في هاتين النقطتين لا يستطيع الجسيم

أن "يتسلّقها". إنّ V=∞ تعني أنّه لا بدّ من تزويد الجسيم بمالانهاية من الطاقة لينتقل إلى

$x \geq L$ و $x \leq 0$.

إنّ معادلة شرودنجر الخاصة بهذا الجسيم لا تختلف عنها في مثال الجسيم الحرّ، فالطاقة الوضعية للجسيم في صندوق هي أيضاً صفر كما أنّ الجسيم يتحرّك في بعدٍ واحد. وبناءً على هذا فإنّ الحلّ العام لمعادلة شرودنجر للجسيم في صندوق هي نفسها المعادلة التي عرضناها في حال الجسيم الحرّ:

$$\psi = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx}$$

إلاّ أنّ هناك شروطاً حدوديّة (boundary conditions) لا بدّ من تحقّقها في حالة الجسيم في صندوق وهي:

أ. يحظر على الجسيم التواجد في النقطة x=0، ممّا يعني أنّ احتمال وجوده في هذه النقطة هو صفر (⊠⊠⊠⊠) أي أنّ قيمة الدالّة الموجيّة عند هذه النقطة هو أيضاً صفر(⊠⊠⊠).

$$\begin{aligned}
\psi &= A \cdot e^{ik0} + B \cdot e^{-ik0} = 0 \\
\psi &= A + B = 0 \qquad \Rightarrow \qquad A = -B \\
\psi &= A \cdot \left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) \\
\psi &= A \cdot \left[\cos(kx) + i\sin(kx) - \cos(-kx) - i\sin(-kx)\right] \\
\psi &= A \cdot \left[\cos(kx) + i\sin(kx) - \cos(kx) + i\sin(kx)\right] \\
\psi &= 2i\,A\sin(kx)
\end{aligned}$$

ب. يحظر على الجسيم التواجد في النقطة x=L، ممّا يعني أنّ احتمال وجوده في هذه النقطة هو صفر (⊠⊠⊠⊠) أيضاً، أي أنّ قيمة الدالّة الموجيّة عند هذه النقطة هو أيضاً صفر(⊠⊠⊠).

$$\psi = 2i\,A\sin(kL) = 0$$

$$\sin(\pi n) = 0 \qquad \Rightarrow \quad n = \pm 1, 2, 3...$$

$$kL = \pi n \qquad \Rightarrow \quad k = \frac{\pi n}{L}$$

$$\psi = 2i\,A\sin(\frac{n\pi}{L}x)$$

ونستطيع إسقاط العدد الخيالي i حيث أنّه لا يُحدث فرقاً بالنسبة لمعادلة شرودنجر فتصبح الدالّة الموجيّة الخاصة بالجسيم في صندوق على النحو التالي:

$$\psi = 2A\sin(\frac{n\pi}{L}x)$$

نحاول الآن أن نحدّد قيمة الثابت A وذلك بالاستفادة من شرط العياريّة، والذي يقضي بأنّ احتمال تواجد الجسيم داخل الصندوق هو 100%:

$$\int_0^L 4A^2\sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = 4A^2\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = 1$$

$$\sin^2\theta = \frac{1}{2}(1-\cos 2\theta)$$

$$\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = \frac{1}{2}\int_0^L\left[1-\cos\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\right]dx = \frac{1}{2}\left[x-\frac{L}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\right]_0^L = \frac{L}{2}$$

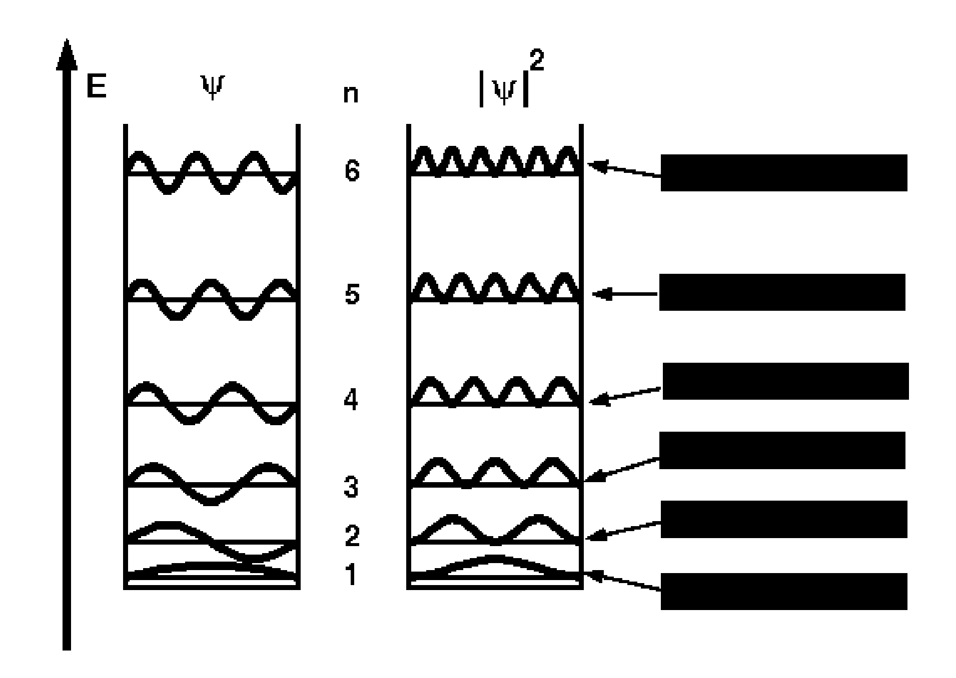
$$4A^2\frac{L}{2} = 1 \qquad\qquad \Rightarrow \qquad\qquad A = \pm\sqrt{\frac{1}{2L}}$$

لنحسب الآن طاقة الجسيم في صندوق. حيث أنّ معادلة شرودنجر لا تختلف في حال الجسيم في صندوق عنها في حال الجسيم الحرّ، فإنّ الطاقة ستكون في الحالتين متساوية وهي:

$$E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}$$

$$k = \frac{\pi n}{L}$$

$$E = \frac{h^2 \pi^2 n^2}{8\pi^2 m L^2} = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2} \qquad (3.3)$$



نلاحظ من المعادلة (3.3)، وأنّه نتيجة للقيود التي فرضناها على حركة الجسيم، أصبحت طاقته الحركيّة مكمّاة (quantized). كما أنّ العزم يصبح أيضاً مكمّىً مع بقاء احتمال أن نجد الجسيم يتحرّك إلى اليمين هو 50% واحتمال أن نجده يتحرّك إلى اليسار هو كذلك 50%:

$$p_x = \pm \frac{hn}{2L} \qquad ....(3.4)$$

نستطيع الآن أن نعمّم النتائج التي حصلنا عليها لتشمل صناديق ثنائيّة وثلاثيّة الأبعاد، حيث يُسمح للجسيم بالتحرّك في بعدين (x,y) أو ثلاثة أبعاد (x,y,z):

Two Dimensions

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)$$

$$\psi(x,y) = \psi(x)\cdot\psi(y)$$

$$\psi = 2A_x \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right)\cdot 2A_y \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right)$$

$$E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right)$$

$$E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2\right)$$

Three Dimensions

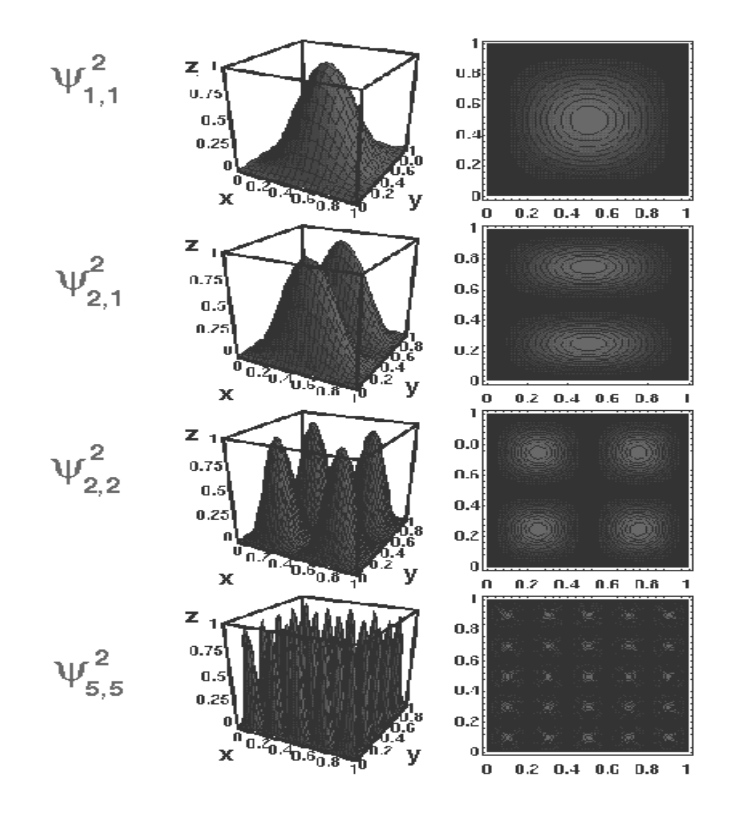
$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$\psi(x,y,z) = \psi(x)\cdot\psi(y).\psi(z)$$

$$\psi = 2A_x \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right)\cdot 2A_y \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right)\cdot 2A_z \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} z\right)$$

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$



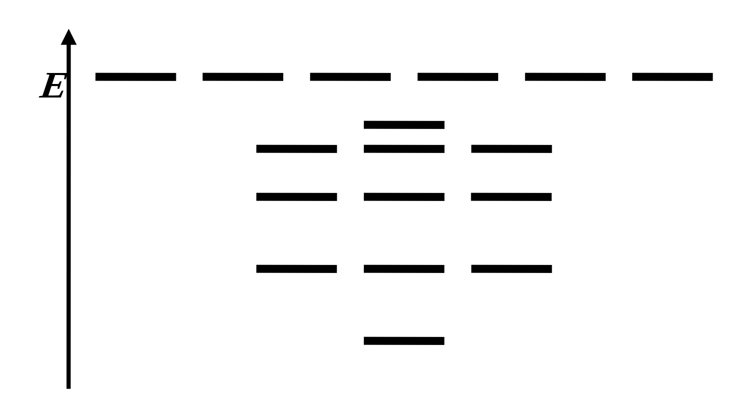
ويمثّل الرسم أعلاه كثافة احتمال تواجد الجسيم في صندوق ثنائي الأبعاد في مستويات طاقة مختلفة. أمّا كثافة احتمال تواجد الجسيم في صندوق ثلاثي الأبعاد فيصعب تصويرها لحاجتنا لبعد رابع لإظهارها.

ومن المفيد عند هذه النقطة أن نشرح ظاهرة التفسّخ (degeneracy) في حال الصندوق ثلاثي الأبعاد. ليكن الصندوق مكعّباً، وليكن المقدار $E_0 = \frac{h^2}{8mL^2}$ **. تكون بذلك طاقة الجسيم على النحو:** $E_{n_x,n_y,n_z} = E_0\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$ **. يبيّن الجدول التالي قيم طاقة الجسيم حسب قيم nx,ny,nz المختلفة:**

nx	ny	nz	E
1	1	1	3×E0
1	1	2	6×E0
1	2	1	6×E0
2	1	1	6×E0
2	1	2	9×E0
2	2	1	9×E0
1	2	2	9×E0
1	1	3	11×E0
1	3	1	11×E0
3	1	1	11×E0
2	2	2	12×E0

1	2	3	$14 \times E_0$
1	3	2	$14 \times E_0$
2	1	3	$14 \times E_0$
2	3	1	$14 \times E_0$
3	1	2	$14 \times E_0$
3	2	1	$14 \times E_0$

مستوى الطاقة الأوّل غير متفسّخ (انظر الرسم أدناه)، درجة التفسّخ في مستوى الطاقة الثاني ثلاثيّة (حيث أنّ هناك ثلاث دالاّت موجيّة لها نفس قيمة الطاقة) وفي المستوى الثالث ثلاثية وهلمّ جرّاً. احسب درجة التفسّخ لمستويات الطاقة السادس والسابع والثامن!



تدريب (1): اشتقّ من معادلة الطاقة للجسيم في صندوق أحادي الأبعاد (المعادلة 3.3) تعبيراً عامّاً للفرق بين أيّ مستَوَيْ طاقة متجاورين!

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} = E_0 \cdot n^2 \qquad E_0 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$\Delta E_n^{n+1} = E_{n+1} - E_n = E_0 (n+1)^2 - E_0 n^2 = E_0 \left(n^2 + 2n + 1\right) - E_0 n^2$$

$$\Delta E_n^{n+1} = (2n+1) \cdot E_0 = (2n+1) \cdot \frac{h^2}{8mL^2}$$

تدريب (2): إلكترون في صندوق أحادي الأبعاد يحتاج إلى أشعة طولها الموجي 500 nm للانتقال من مستوى الطاقة الثالث إلى مستوى الطاقة السادس. احسب عرض الصندوق!

$$\Delta E_3^6 = E_6 - E_3 = photon\ energy = \frac{hc}{\lambda} = \frac{\left(6.6\times10^{-34}\,J\,s\right)\left(3.0\times10^{8}\,m/s\right)}{500\,nm}$$

$$= \frac{\left(6.6\times10^{-34}\,J\,s\right)\left(3.0\times10^{8}\,m/s\right)}{500\times10^{-9}\,m} = 3.96\times10^{-19}\,J$$

$$\Delta E_3^6 = E_6 - E_3 = E_0\left(6^2\right) - E_0\left(3^2\right) = 27E_0$$

$$E_0 = \frac{\Delta E_3^6}{27} = \frac{3.96\times10^{-19}\,J}{27} = 1.47\times10^{-20}\,J$$

$$E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} \qquad L = \sqrt{\frac{h^2}{8mE_0}} = \frac{h}{\sqrt{8mE_0}}$$

$$L = \frac{6.6\times10^{-34}\,J\,s}{\sqrt{8\times\left(9.11\times10^{-31}kg\right)\times1.47\times10^{-20}\,J}} = 2\times10^{-9}\,m = 2\,nm$$

تدريب (3): كرة كتلتها 1.0×10-6g تتحرّك بسرعة مقدارها 10-1cm/sفي صندوق عرضه 1 cm. احسب رقم مستوى الطاقة الموجودة فيه الكرة (n)! احسب الفرق بين طاقة هذا المستوى والمستوى الذي يعلوه مباشرة!

$$E_{ball} = K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \times \left(1.0 \times 10^{-9}\, kg\right)\left(10^{-3} m/s\right)^2 = 5 \times 10^{-16} J$$

$$E_{ball} = E_0\, n^2 \qquad\qquad n = \sqrt{\frac{E_{ball}}{E_0}}$$

$$E_0 = \frac{h^2}{8 m L^2} = \frac{\left(6.6 \times 10^{-34} J\, s\right)^2}{8 \times \left(1.0 \times 10^{-9}\, kg\right)\left(10^{-2} m\right)^2} = 5.44 \times 10^{-55} J$$

$$n = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-16} J}{5.44 \times 10^{-55} J}} = 3.03 \times 10^{19}$$

$$\Delta E_n^{n+1} = (2n+1) \cdot E_0 = 6.06 \times 10^{19} \times \left(5.44 \times 10^{-55} J\right) = 3.3 \times 10^{-35} J$$

لا شكّ أنّ فروق الطاقة بين المستوى الموجود فيه الكرة والمستوى الموجود فوقه مباشرةً ضئيل جدّاً جدّاً ولا يمكن قياسه أبداً من الناحية العملية، ولذلك فإنّ الطاقة تعتبر من الناحية العمليّة متصلة لا منفصلة وبذلك تطيع الأجسام في مثل هذه المستويات قوانين الفيزياء التقليدية. يُعبّر عن هذه الحقيقة بمبدأ التطابق (correspondence principle) والذي ينص على أنّ الفيزياء التقليدية وفيزياء الكمّ يلتقيان عندما يكون العدد الكمي لمستويات الطاقة (n) كبيراً جدّاً كما هو الحال في المثال السابق.

تدريب (4): احسب احتمال تواجد الجسيم في صندوق أحادي الأبعاد بين النقطتين x=0.49 L و x=0.51 L عندما يكون الجسيم أ) في مستوى الطاقة الأوّل و ب) في مستوى الطاقة الثاني. افرض أنّ الدالّة الموجية ثابتة في المدى المذكور.

احتمال تواجد الجسيم بين أيِّ نقطتين هو: $P_{x_1-x_2} = \int_{x_1}^{x_2} \psi^2 dx$.

$$For \quad n=1$$

$$\psi = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} x\right)$$

$$\psi_{x_1} = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} 0.49L\right) = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin(0.49\pi) = \frac{1.413729}{\sqrt{L}}$$

$$\psi_{x_2} = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} 0.51L\right) = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin(0.51\pi) = \frac{1.413729}{\sqrt{L}}$$

$$\overline{\psi} = \frac{1.413729}{\sqrt{L}}$$

$$P = \int_{0.49}^{0.51} \overline{\psi}^2 dx = \overline{\psi}^2 \int_{0.49}^{0.51} dx = \left(\frac{1.413729}{\sqrt{L}}\right)^2 (0.51L - 0.49L) = \frac{0.04L}{L} = 4\%$$

أتمم حساب المطلوب في الفرع ب).

تدريب (5): جسيم موجود في صندوق أحادي الأبعاد في مستوى الطاقة الثالث. احسب المواقع التي يكون احتمال تواجد الجسيم فيها أعلى ما يمكن.

احتمال تواجد الجسيم في نقطة ما يكون أعلى ما يكون عندما تكون كثافة الاحتمالية أعلى ما تكون (قيمة عظمى). لمعرفة القيمة العظمى نسوّي المشتقّة الأولى لكثافة الاحتمالية بصفر.

$$\frac{d\left(\psi^2\right)}{dx} = 2\psi\frac{d\psi}{dx} = 0$$

$$\psi = 2A\sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right) \qquad \frac{d\psi}{dx} = 2A\cos\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\cdot\left(\frac{3\pi}{L}\right)$$

$$2\psi\frac{d\psi}{dx} = 4A\sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\cdot 2A\cos\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\cdot\left(\frac{3\pi}{L}\right) = 0$$

$$\sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\cdot\cos\left(\frac{3\pi}{L}x\right) = 0$$

$$\sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{3\pi}{L}x = n\pi \quad \Rightarrow \quad x = \frac{nL}{3}$$

$$\Rightarrow \quad x = 0,\ \frac{1}{3}L,\ \frac{2}{3}L,\ \frac{3}{3}L$$

$$\cos\left(\frac{3\pi}{L}x\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{3\pi}{L}x = \frac{(2n-1)\pi}{2} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{(2n-1)L}{6}$$

$$\Rightarrow \quad x = \frac{1}{6}L,\ \frac{3}{6}L,\ \frac{5}{6}L$$

كما يجب أن تكون المشتقة الثانية لكثافة الاحتمالية سالبةً:

$$\frac{d^2\left(\psi^2\right)}{d\,x^2}=\frac{d\left(\dfrac{d\psi^2}{dx}\right)}{dx}=\frac{d\left(2\psi\dfrac{d\psi}{dx}\right)}{dx}=2\psi\frac{d^2\psi}{dx^2}+2\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2<0$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-2A\frac{9\pi^2}{L^2}\sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\qquad\qquad 2\psi\frac{d^2\psi}{dx^2}=-8A^2\frac{9\pi^2}{L^2}\sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)$$

$$2\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=8A^2\frac{9\pi^2}{L^2}\cos^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)$$

$$2\psi\frac{d^2\psi}{dx^2}+2\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=8A^2\frac{9\pi^2}{L^2}\left[\cos^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)-\sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\right]<0$$

$$\left[\cos^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)-\sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\right]<0$$

$$\Rightarrow\qquad \cos^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)<\sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)$$

الشرط الأخير لا يتحقّق بالإمكانات الأربع الأولى (0, L/3, 2L/3, L) ويتحقّق بالإمكانات الثلاث الأخيرة (L/6, L/2, 5L/6) والتي تمثّل المواقع التي يكون تواجد الجسيم فيها اكبر ما يمكن (قارن الإجابة بالرسم في الصفحة 52).

الطريقة السابقة هي الطريقة العامّة لحلّ مثل هذه المسائل، ولكن يمكن أيضاً حلّ السؤال بطريقة أيسر وذلك بإيجاد مواقع العقد (0□□) وتكون مواقع القيم العظمى بالضبط بين كلّ عقدتين متتاليتين. ارجع للرسم ص52 للتأكّد من ذلك.

تدريب (6): جسيم موجود في صندوق أحادي الأبعاد في مستوى الطاقة الخامس. احسب المواقع التي يكون احتمال تواجد الجسيم فيها أعلى ما يمكن وذلك عن طريق معرفة مكان العقد. أعد الحلّ لجسيم في مستوى الطاقة الثامن.

الجزيئات ذات أنظمة □ المقترنة (conjugated □□electron systems)

يمكن الاستفادة من نموذج "الجسيم في صندوق" أحادي الأبعاد لتقدير طاقة إلكترونات □ في الجزيئات التي تكون فيها تلك الإلكترونات مقترنة (conjugated □-electrons)، مثل -1,3 butadiene (CH2=CH-CH=CH2)، حيث تعتبر إلكترونات □ حرّة الحركة داخل صندوق طوله طول الجزيء. وحسب هذا التقريب (approximation) فإنّنا نهمل تماماً وجود الكترونات جميع روابط □ في الجزيء،

كما نهمل التأثير المتبادل (mutual interaction) بين إلكترونات وإلكترونات .لتقدير طول الجزيء نحتاج إلى معرفة طول الروابط بين ذرّات الكربون. نتذكّر هنا أنّه في مثل هذه الأنظمة المقترنة تكون الروابط متساوية بسبب حرية الكترونات في الحركة وعدم تمركزها بين ذرّتين محدّدتين، وتكون رتبة جميع الروابط واحدة حيث تأخذ قيمة وسطية بين 1 و 2، ويقدّر طول الرابطة الواحدة بحوالي 1.4 Å. وعلى هذا، تكون المسافة بين أطراف الجزيء (ذرّتي الكربون الطرفيّتين) بمقدار ثلاث روابط، ولكن وُجد أنّ النتائج تكون أفضل إذا سمحنا للإلكترونات بتجاوز ذرّتي الكربون الطرفيّتين بمقدار نصف رابطة من كلّ جهة فيصبح بذلك طول الصندوق الذي يسمح للإلكترونات بالتحرّك فيه بمقدار أربع روابط. وعموماً يكون عدد الروابط المستخدمة في تقدير أبعاد هذا الصندوق بعدد ذرّات الكربون المكوّنة لنظام المقترن.

نطبّق الآن هذه المفاهيم عل جزيء 1,3-butadiene باستخدام المعادلة

(3.3) ونحسب طاقة الأفلاك الجزيئية الأربعة (عدد الأفلاك الجزيئية يكون بعدد الأفلاكالذرّية atom orbitals، وحيث أنّ كلّ ذرة كربون في جزيء 1,3-butadiene تعطي الكتروناً واحداً في الفلك الذري p فإن هناك أربعة أفلاك جزيئية molecular orbitals):

$$E_n = E_0 \cdot n^2 \qquad E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\left(6.6\times10^{-34}\,J\,s\right)^2}{8\times\left(9.11\times10^{-31}kg\right)\left(5.6\times10^{-10}m\right)^2}$$

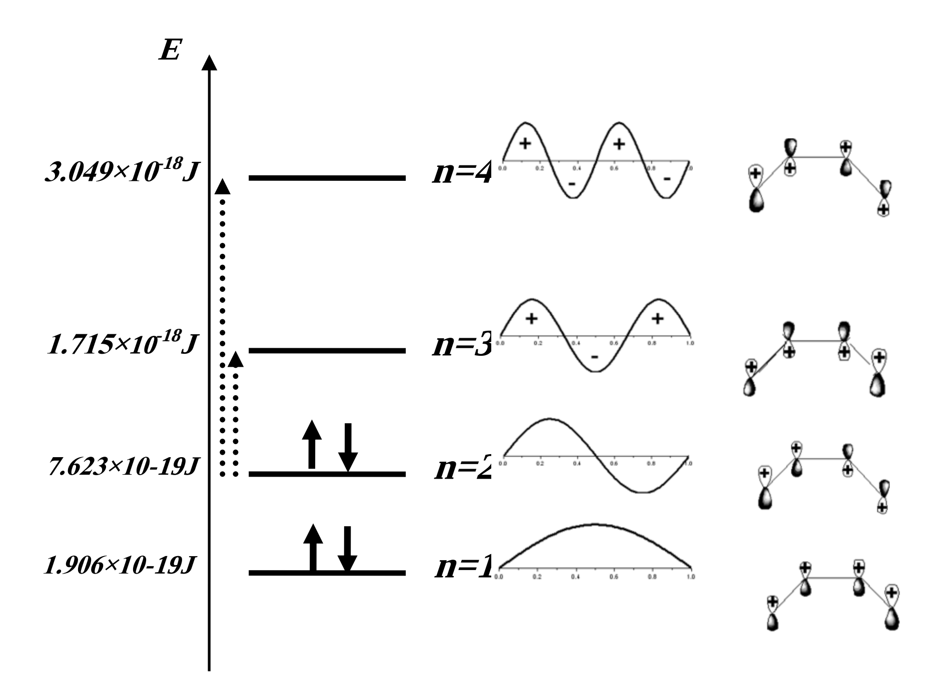
$$m = m_{electron} = 9.11\times10^{-31}kg$$

$$L = 4\times Bond\ \ Length = 4\times1.4\,angstrom = 5.6\,angstrom = 5.6\times10^{-10}m$$

$$E_0 = 1.906\times10^{-19}\,J$$

$$E_1 = \left(1.906\times10^{-19}\,J\right)\times1^2 \qquad E_2 = \left(1.906\times10^{-19}\,J\right)\times2^2$$

$$E_3 = \left(1.906\times10^{-19}\,J\right)\times3^2 \qquad E_4 = \left(1.906\times10^{-19}\,J\right)\times4^2$$



يوضّح الرسم أعلاه مستويات الطاقة الأربع موزّعةً عليها إلكترونات حسب مبدأ باولي (Pauli) والذي ينتج منه أنّ كلّ فلك يتّسع فقط لإلكترونين متعاكسين من حيث حركتهما المغزلية (spin). كما نلاحظ إلى يمين الرسم التوافق الكبير بين نظرية الأفلاك الجزيئية (molecular orbital theory)

و"تقريب الجسيم في صندوق" من حيث العقد وإشارة الدالّة الموجية (لاحظ أيضاً أنّه كلّما زاد عدد العقد، زادت طاقة المستوى، وهذه علاقة عامّة جديرة بالانتباه لها).

يسمّى أعلى مستوى طاقة مملوءٍ بإلكتروناتٍ HOMO (highest occupied molecular orbital)، كما يسمّى أخفضُ مستوى طاقةٍ فارغٍ من الإلكترونات LUMO (lowestunoccupied molecular orbital)، ويكون الانتقال الإلكتروني الأوّل هو الانتقال من الـ HOMO إلى الـ LUMO.

لنحسب الآن طاقة إلكترونات ، وهي مجموع طاقة الإلكترونين الموجودين في المستوى الأوّل والإلكترونين الموجودين في المستوى الثاني:

$$E_{\pi} = 2 \cdot E_1 + 2 \cdot E_2 = 2(E_1 + E_2) = 2(1.906\times10^{-19} + 7.623\times10^{-19}) = 1.906\times10^{-18} J$$

تدريب (7): احسب الطول الموجي للأشعة اللاّزمة لإثارة جزيء 1,3-butadiene من حالة الاستقرار إلى المستوى المُثار الأوّل (الانتقال الأوّل).

$$\Delta E_2^3 = E_3 - E_2 = 1.715\times10^{-18}J - 7.623\times10^{-19}J = 9.527\times10^{-19}J$$

$$\Delta E_2^3 = \frac{hc}{\lambda} \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \frac{hc}{\Delta E_2^3}$$

$$\lambda = \frac{(6.6\times10^{-34}\,Js)\times(3.0\times10^{8}\,m/s)}{9.527\times10^{-19}\,J} = 2.078\times10^{-7}m = 207.8\,nm$$

تتّفق القيمة المحسوبة في المثال أعلاه مع القيمة التجريبية حيث يُلاحظُ خطّ امتصاصٍ لجزيء 1,3-butadiene عند 220 nm يمكننا أن نعزوَه إلى الانتقال من الـ HOMO إلى الـ LUMO.

تدريب (8): احسب الطول الموجي للأشعة اللازمة لإثارة جزيء 1,3-butadiene من حالة الاستقرار إلى المستوى المُثار الثاني.

تدريب (9): احسب الطول الموجي للأشعة اللازمة لإثارة الانتقال في جزيء lycopene من الـ HOMO إلى الـ LUMO.

إلكترونات المقترنة عددها 22 إلكتروناً ممتدّة في صندوق عرضه بمقدار 22 رابطة (السلسلة الوسطى في الجزيء).

$$L = 1.4\,angstrom \quad \times 22 = 30.8\,angstrom \quad = 30.8 \times 10^{-10} m$$

$$E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\left(6.6 \times 10^{-34} J\,s\right)^2}{8 \times \left(9.11 \times 10^{-31} kg\right) \times \left(3.08 \times 10^{-9} m\right)^2} = 6.3 \times 10^{-21} J$$

تتوزّع الإلكترونات الـ 22 على أحد عشر مستوى طاقة حيث أنّ كلّ مستوى يتّسع لإلكترونين، ويكون بذلك مستوى الـ HOMO هو المستوى 11 ومستوى الـ LUMO هو المستوى 12.

$$\Delta E_{11}^{12} = E_{12} - E_{11} = E_0(12)^2 - E_0(11)^2 = E_0(144-121) = 23E_0$$
$$\Delta E_{11}^{12} = 23\times\left(6.3\times10^{-21}J\right) = 1.45\times10^{-19}J$$
$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E_{11}^{12}} = \frac{\left(6.6\times10^{-34}\,Js\right)\times\left(3.0\times10^{8}\,m/s\right)}{1.45\times10^{-19}J} = 1.366\times10^{-6}m = 1366\ nm$$

إذا علمت أنّ مادة lycopene1 هي المسؤولة عن اللون الأحمر في الطماطم والبطيخ والكريفون الزهري أدركت أنّ الجواب الذي حصلنا عليه غير مقبول، فكون المادة حمراء اللون دليل على أنّها تمتص جزءاً من الأشعة المرئية، وبعبارة أدق فإنّها تمتص اللون المكمّل للّون الأحمر أي الأخضر المزرقّ، وعليه فإنّ طول الموجة الممتصّة سيكون حوالي 500 nm. أمّا الرقم الذي حصلنا عليه فهو من ضمن الأشعة تحت الحمراء الغير مرئية.

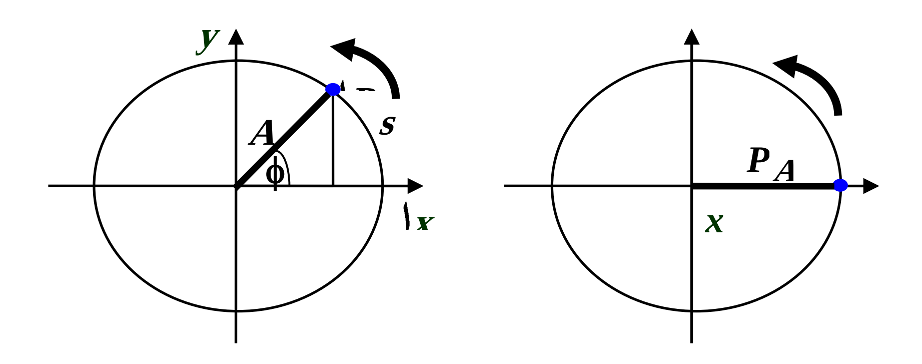
1 . مادّة اللايكوبين هي من عائلة الكاروتينيدات (نســـبةً إلى الكاروتين الموجود في الجزر والورقيّات الخضـــراء والذي يستخدم أيضاً كملوّن في الصناعات الغذائية) والتي وُجد أنّها تعمل في جسم الإنسان كمضادّ للتأكسد ومضادّ للسرطان ممّا يعطيها أهمّية صحيّة كبيرة.

ما هو السبب يا ترى في هذا الخطأ الكبير الناتج عند استخدام تقريب "الجسيم في صندوق"؟ السبب الرئيس في ذلك أنّ تقريب "الجسيم في صندوق" يفرض أنّ الطاقة الوضعيّة لإلكترونات هي صفر فيتجاهل بذلك التنافر بين إلكترونات نفسها كما يتجاهل التنافر بين إلكترونات وإلكترونات روابط . إنّ التنافر بين الإلكترونات سيؤدّي إلى رفع مستويات الطاقة وابتعادها عن بعضها ممّا يؤدّي إلى قصر الأطوال الموجية اللازمة للإثارة. بالإضافة إلى ذلك، هناك عدم دقّة في تحديد طول الصندوق الذي تتحرّك فيه الإلكترونات.

الفصل الرابع
المهتزّ التوافقيّ والرابطة الكيميائيّة

المهتزّ التوافقي (Harmonic Oscillator)

لنتأمّل في النقطةP في الرسم التالي والتي تقوم بحركة دائريّة عكس عقارب الساعة حول نقطة الأصل في المستوى x-y بنصف قطر مقداره ، ولتكن النقطة في بداية الأمر على المحور السيني (x-axis).



بتحرّك النقطة P عكس عقارب الساعة نحصل على زاوية بين الخط الواصل بين النقطة P ونقطة الأصل وبين محور السينات، وتُعَرّف هذه الزاوية ⌧ بوحدة الراديان (radian) بأنّها مقدار طول القوس المقطوع s مقسوماً على نصف قطر الدوران A. مع الزمن تكبر الزاوية ⌧ وعندما تكمل النقطة P دورة كاملة تكون قد قطعت زاوية مقدارها ⌧⌧ بوحدة الراديان أي ما يعادل 360° لتبدأ بعدها دورةً جديدة، ويُطلق على

عدد الدورات التي تقطعها النقطة P في وحدة الزمن (الثانية الواحدة مثلاً) مصطلح التردّد (frequency) ويُعطى الرمز ⌧. نُعَرِّف الآن السرعة الزاويّة ⌧ بأنّها – على غرار تعريف السرعة العادية- مقدار التغيّر في الزاوية ⌧ في وحدة الزمن:

$$\omega = \frac{\phi}{t} = const. \qquad \omega = \frac{d\phi}{dt}$$

$$v = \frac{x}{t} = const. \qquad v = \frac{dx}{dt}$$

وإذا كانت النقطة P تقطع العدد □ من الدورات في وحدة الزمن فإنّها تقطع بحركتها تلك زاوية مقدارها □□□ لأنّ كل دورة تشمل زاوية مقدارها □□ (360°)، وعليه فإنّ السرعة الزاويّة للنقطةP ستكون:

$$\omega = \frac{\phi}{t} = \frac{\phi}{1} = 2\pi\nu$$

نسأل أنفسنا الآن عن إحداثيّات النقطة P السينيّة (x-coordinate) والتي يمثّلها طول إسقاط الخط الواصل بين النقطة P ونقطة الأصل على محور السينات x. بالرجوع إلى يسار الرسم أعلاه نستنبط طول الإسقاط ونقوم من ثمّ بإيجاد المشتقّة الأولى والمشتقّة الثانية بالنسبة للزمن t:

$$x = A\cdot\cos\phi = A\cdot\cos(\omega t)$$

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = -\omega A\cdot\sin(\omega t)$$

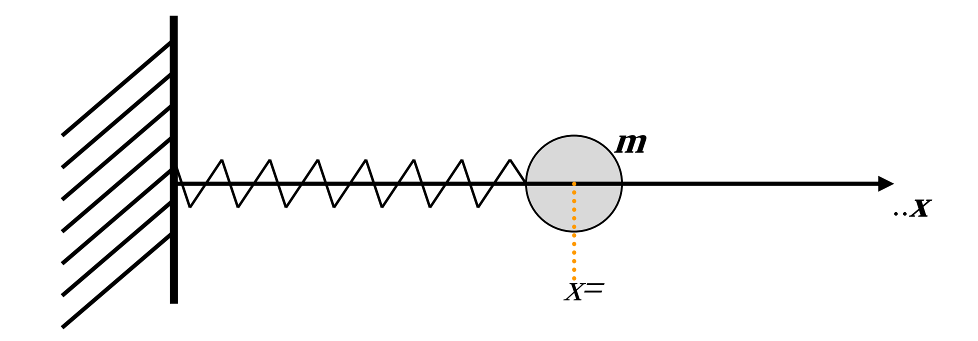
$$\ddot{x} = \frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 A\cdot\cos(\omega t) = -\omega^2 x$$

$$\Rightarrow \qquad \ddot{x} + \omega^2 x = 0 \qquad (4.1)$$

يُوصف التغيّر في قيمة x مع الزمن بأنّه حركة اهتزازيّة توافقيّة، لأنّ قيمة x تظّل تعيد نفسها (اهتزاز) على نفس النسق دون أيّ تغيير (توافقي) وبدون مؤثّر خارجي. وعموماً، فإنّ أيّة حركة تطيع المعادلة (4.1) هي حركة اهتزازيّة توافقيّة.

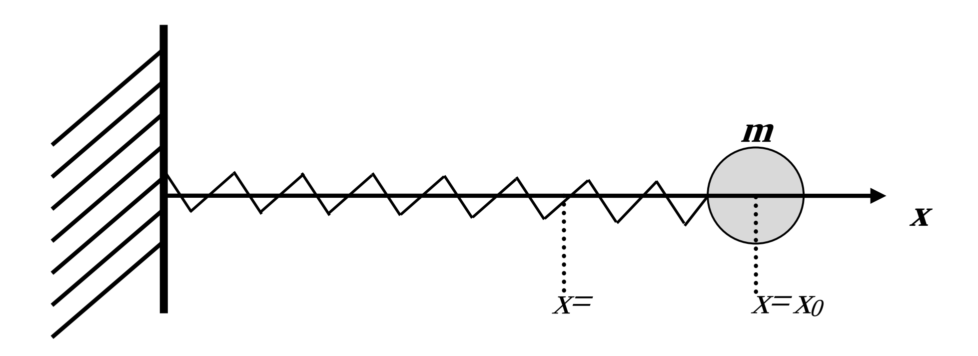
معالجة كلاسيكيّة لاهتزازات النابض (الزنبرك) التوافقية:

يمثّل الرسم أدناه نابضاً مثبّتاً من أحد طرفيه بحائط وبطرفه الثاني بكرة كتلتها m، ويُسمح للنابض بالتحرّك في بعدٍ واحدٍ فقط وليكنْ البعدَ السيني x:



عندما تتواجد الكتلة m في نقطة الأصل (x=0) فإنّ النابض يكون في طوله الطبيعي، لا هو مضغوط ولا هو مشدود وهو ما يُسمّى بحالة التوازن؛ عندها لا تؤثّر أيّة قوّة على الكرة

وتكون بذلك طاقتها الوضعيّة صفراً. ماذا يحدث يا تُرى لو قمنا بشدّ الكرة مع النابض من وضعها الأصلي ($x=0$) إلى النقطة ($x=x0$)؟



تؤدّي استطالة النابض إلى نشوء قوّة تؤثّر على الكرة وتقوم هذه القوة بشدّ الكرة تُجاه الحائط، ويمكننا تحديد مقدار هذه القوّة بالاستفادة من قانون هوك (Hooke) والذي يقضي بأنّ قوّة شدّ (أو دفع) النابض- والمسؤولة عن إرجاع النابض إلى حالة التوازن- تتناسب طرديّاً مع مقدار الاستطالة (الزيادة المحدثة في طول النابض).

$$F_{restoring} = k \cdot x$$

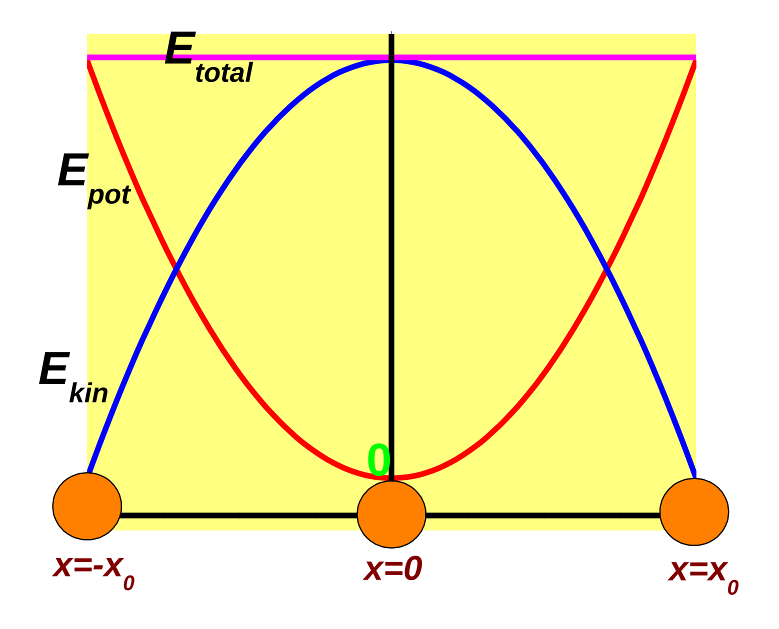
حيث تمثّل x مقدار استطالة النابض عن وضعه الأصلي (elongation)، أمّا k فهو ثابت التناسب ويسمّى ثابت قوّة النابض (force constant)، وكلّما كانت قيمة هذا الثابت أكبر كانت القوّة اللازمة لتغيير طول النابض أكبر، والعكس صحيح. كما تَجدر الإشارة إلى أنّ الاستطالة x تأخذ أيضاً قيماً سالبة ممّا يعني أنّ النابض أصبح أقصر نتيجة انضغاطه.

بوجود الكرة تحت تأثير قوّة النابض، أصبحت الكرة تمتلك طاقة وضع، وتنبئنا الفيزياء التقليدية أنّ طاقة الوضع هذه تساوي $E_{pot} = \frac{1}{2} k x_0^2$ **، وتساوي هذه الطاقة الوضعية الطاقةَ الكلّيةَ للكرة حيث أنّها لا تتحرّك وسرعتها بالتالي صفر، ممّا يعني أنّ طاقتها الحركية كذلك صفر(** $E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2$ **).**

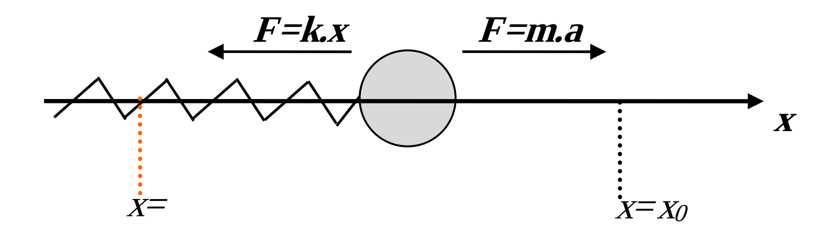
ماذا يحدث الآن إذا أطلقنا الكرة وسمحنا لها بالتحرّك بحرّية؟ ستبدأ الكرة حركتها المتسارعة نتيجة تأثير قوّة شدّ النابض1، وحسب قانون حفظ الطاقة فإنّ الطاقة الحركية التي أصبحت الكرة تمتلكها الآن لم تأتِ من العدم، بل نتجت من تحوّل جزء من طاقة الوضع الكامنة أصلاً في الكرة إلى طاقة حركة، وعندما تصل الكرة إلى النقطة (x=0) تكون طاقتها الوضعية قد أصبحت صفراً ($E_{pot}=\frac{1}{2}k\,x^2$) وتكون بذلك الطاقة الكلّيّة للكرة على شكل طاقة حركيّة فقط. إنّ امتلاك الكرة لطاقة حركيّة في النقطة (x=0) يعني أنّها لن تقف في هذه النقطة فهي تمتلك سرعة، بل ستستمر الكرة في حركتها متجاوزةً النقطة (x=0) ضاغطةً النابض مُحدثةً استطالةً سالبة، لتعود الطاقة الوضعية إلى الوجود. وبالطبع سيقاوم النابض حركة الكرة مسبّباً تباطؤها، وتزداد مقاومة النابض كلّما زاد انضغاطه، وتتباطأ الكرة أكثر فأكثر حتى تصل إلى النقطة (x=-x0)

1 حسب قانون نيوتن الثاني تسبّب القوة تسارعاً (تزايداً في السرعة)، F=m.a.

حيث تصبح سرعتها صفراً وتكون طاقتها كلّها على شكل طاقة وضعيّة. وتعود الكرة مرّة أخرى إلى الحركة في الاتّجاه المعاكس نتيجة ضغط النابض، وتظلّ طاقتها الحركية بازدياد على حساب طاقتها الوضعية حتى تصل مرّة أخرى إلى النقطة (x=0)، وتتجاوزها، حيث تقل طاقة الحركة وتزداد طاقة الوضع نتيجة استطالة النابض تدريجياً، وتعود الكرّة من جديد إلى النقطة (x=x0) وقد تحوّلت كلّ طاقتها الحركيّة إلى طاقة وضعيّة مُنْهِيةً بذلك دورةً واحدةً من الاهتزاز ولتبدأ بعدها دورةً جديدة تُعيد فيها كلّ ما سبق، وتظلّ الكرة تقطع دورةً تلو الأخرى إلى المالانهاية طالما أنّه لا توجد قوى احتكاك تَفْقِد الكرة طاقتَها عن طريقها. ويلخّص الرسم التالي عمليات تحوّلات الطاقة خلال الحركة الاهتزازية الموصوفة أعلاه.



لنتأمّل الآن في الكرة قبيل نهاية دورتها وقد جاوزت النقطة (x=0) وتتحرّك باتّجاه النقطة (x=x0). ماهي القوى المؤثّرة عليها؟ نستطيع أن نميّز قوّتين: الأولى متمثّلة في طاقتها الحركية والتي تدفعها نحو النقطة (x=x0)، والثانية متمثّلة في قوّة شدّ النابض والتي تسحبها في الاتّجاه المعاكس نحو النقطة (x=0).



نستطيع الآن أن نضع الإطار الرياضي لحركة النابض:

$$m\,a = -k\,x$$

$$m\,\ddot{x} + k\,x = 0$$

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0 \qquad (4.2)$$

وبمقارنة المعادلة الأخيرة بالمعادلة (4.1) نجد أنّ حركة النابض هي حركة اهتزازيّة توافقيّة وأنّ الدورة التي يقوم بها النابض لا تختلف البتّة عن الدورة التي قامت بها النقطة P في حركتها الدائريّة حول نقطة الأصل. ويمكننا الآن تحديد السرعة الزاويّة للنابض وكذلك تردّده من مقارنة المعادلتين (4.1) و(4.2):

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \qquad \Rightarrow \qquad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (4.3)$$

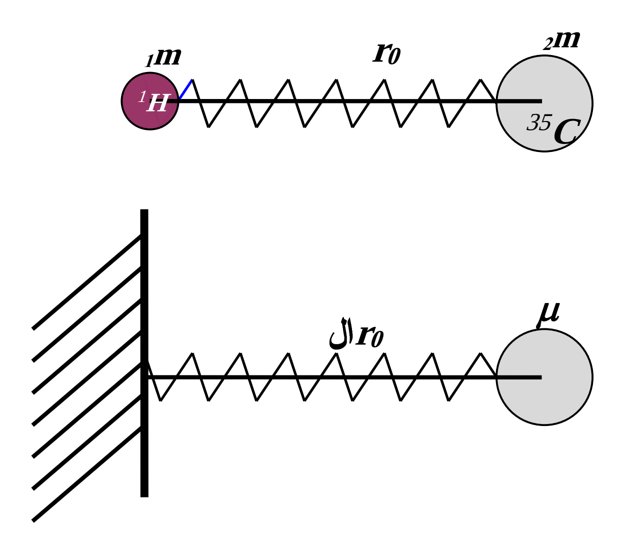
وتبيّن المعادلة الأخيرة أنّ تردّد النابض صفةٌ أصيلة فيه لا تعتمد إلاّ على عاملين اثنين لا غير، هما ثابت قوّة النابض ومقدار الكتلة المتّصلة به، بغضّ النظر عن قيمة الاستطالة الابتدائيّة x0، إذ لا تأثير لها على تردّد النابض وإن كانت تحدّد الطاقة الكلية للنابض وبالتالي السرعة التي تتحرّك بها الكرة. يسمّى هذا التردّد الخاص بالنابض بالتردّد الأساسي (fundamental frequency) ويرمز له بالرمز □□.

تدريب (1): اشتقّ من المعادلة (4.3) وحدة ثابت القوّة k حسب النظام الدولي للوحدات (SI units).

تدريب (□): احسب تردّد نابض ثابت قوّته هو 2000 N/m ومربوط بكتلة مقدارها 2 g.

المهتزّ التوافقيّ والرابطة الكيميائيّة :

تنبع أهمّيّة نموذج المهتزّ التوافقي للكيميائيّين من حقيقة أنّه يمكن استخدام هذا النموذج لوصف الحركة الاهتزازيّة للذرّات المكوّنة للجزيئات، حيث تُعتبر الروابط الكيميائيّة نوابض تربط بين الذرّات مُمَكِّنةً إيّاها من الاهتزاز. ولتوضيح هذه الفكرة نتأمّل في جزيء ثنائي الذرّات مثل 1H-35Cl:



تمثّل r0 في الرسم أعلاه طول الرابطة بين الكلور والهيدروجين (bond length) وهي متوسّط المسافة بين نواتي الذرّتين (internuclear distance)، وهي كذلك طول النابض الذي يمثّل الرابطة.

ونستطيع أن نثبت أنّه، ولتسهيل الأمر، يمكن الاستعاضة في هذا النموذج عن الذرّتين المعنيّتين بجسم واحد فقط يرتبط بأحد طرفي النابض، في حين يكون طرف النابض الآخر متّصلاً بالحائط، وعليه تصبح المسألة متعلّقة بحركة جسم واحد بدلاً من حركة جسمين، ويكون مقدار استطالة هذا الجسم مساوياً لمقدار التغيّر في طول الرابطة بين الذرّتين نتيجة اهتزازهما مبتعدين ومقتربين

من بعضهما. أمّا كتلة هذا الجسم الواحد فتسمّى بالكتلة المختَزَلة (reduced mass) ويرمز لها بالرمز وتُحسب على النحو التالي:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad \Rightarrow \qquad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

تدريب (3): احسب التردّد الذي يهتزّ به جزيء 1H-35Cl إذا علمت أنّ ثابت قوّة الرابطة بين ذرّتي الهيدروجين والكلور هو 476 Nm-1!

$$m_1 = m_H = \frac{M_H}{N_{av}} = \frac{1g\,mol^{-1}}{6.02\times10^{23}\,mol^{-1}} = 1.661\times10^{-24}g = 1.661\times10^{-27}kg$$

$$m_2 = m_{Cl} = \frac{M_{Cl}}{N_{av}} = \frac{35\,g\,mol^{-1}}{6.02\times10^{23}\,mol^{-1}} = 5.814\times10^{-23}g = 5.814\times10^{-26}kg$$

$$\mu = \frac{m_1\cdot m_2}{m_1+m_2} = 1.615\times10^{-27}kg$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{6.28}\sqrt{\frac{476\,N m^{-1}}{1.615\times10^{-27}kg}} = \frac{1}{6.28}\sqrt{\frac{476\,kgms^{-2}m^{-1}}{1.615\times10^{-27}kg}} = 8.65\times10^{13}s^{-1}$$

ويفيد الجواب أنّ ذرّتي الكلور والهيدروجين خلال اهتزازهما يقومان بما يقرب من مئة مليون مليون دورة في الثانية الواحدة!!!!

تدريب (4): إذا كان التردّد الأساسي لجزيء أوّل أكسيد الكربون (CO) هو 2170 cm-1، وكان التردد الأساسي لجزيء أوّل أكسيد النيتروجين (NO) هو 1904 cm-1، فأيّ الرابطتين تكون أقوى، في CO أم في NO؟

المطلوب في السؤال هو تحديد قيمة ثابت القوّة k بالنسبة للرابطتين باستخدام المعادلة (4.3)، وكلّما كانت k أكبر كانت الرابطة أقوى والعكس صحيح. لكن يجب التنبّه إلى أنّ التردّد قد أعطي بوحدة cm-1

وليس بوحدة s-1. يسمّى التردّد عندما يُعطى بوحدة cm-1 بالعدد الموجي ($\tilde{\nu}$) والذي يعرّف بأنّه مقلوب الطول الموجي وتكون العلاقة بينه وبين التردّد على النحو التالي:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \qquad (c = \nu \cdot \lambda)$$

الخطوة الأولى في الحلّ هي إذاً حساب التردد بوحدة s-1، ومن ثمّ k.

$$\nu_{CO}^{o} = \tilde{\nu} \cdot c = 2170\,cm^{-1} \times 3.0 \times 10^{10} cm \cdot s^{-1} = 6.51 \times 10^{13} s^{-1}$$
$$\nu_{NO}^{o} = \tilde{\nu} \cdot c = 1904\,cm^{-1} \times 3.0 \times 10^{10} cm \cdot s^{-1} = 5.71 \times 10^{13} s^{-1}$$

معادلة شرودنجر للمهتزّ التوافقي أحادي الأبعاد

لمعرفة ماذا تقول نظرية الكمّ عن المهتزّ التوافقي يجب علينا أوّلاً وضع معادلة شرودنجر الخاصّة بهذا النظام ومن ثَمّ القيام بحلّها، ونبدأ بمعادلة شرودنجر بصورتها العامّة (المعادلة 2.9):

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 \mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2\right]\psi(x) = E\psi(x)$$

لتبسيط المعادلة الأخيرة نلجأ إلى تعويض x لتصبح على الصورة

$$x = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}y = \alpha^{-1/2}y$$

حيث أنّ y عدد لا وحدة له، وتصبح بذلك معادلة شرودنجر بدلالة y على النحو التالي:

$$-\frac{h^2\alpha}{8\pi^2\mu}\frac{\partial^2\psi(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{2}k\alpha^{-1}y^2\psi(y) = E\psi(y) \qquad \textbf{(4.4)}$$

وحيث أنّ كلّ حدّ في المعادلة الأخيرة يحتوي على $\psi(y)$ فإنّ وحدة $\psi(y)$ لا تهمّ. إلاّ أنّنا نلاحظ

أنّ ψ في طرف المعادلة الأيمن مضروب بالطاقة ممّا يعني أنّ كلاً من $\frac{1}{2}k\alpha^{-1}y^2$ **و** $-\frac{h^2\alpha}{8\pi^2\mu}$

يجب أن تكون لها وحدات طاقة لتستقيم الوحدات على طرفي المعادلة. ونستطيع اختيار قيمة الثابت بعناية لتكون مُعامِلات $y^2\psi(y)$ و $\partial^2\psi(y)/\partial y^2$ متساوية:

$$\frac{h^2\alpha}{8\pi^2\mu} = \frac{1}{2}k\,\alpha^{-1}$$

$$\alpha^2 = \frac{4\pi^2\mu k}{h^2} \qquad \Rightarrow \qquad \alpha = \frac{2\pi}{h}\sqrt{\mu k}$$

$$\eta = \frac{h}{2\pi} \qquad\qquad k = \mu\omega^2$$

$$\alpha = \frac{\mu\omega}{\eta}$$

وتكون بذلك وحدة الطاقة المضروبة بـ$y^2\psi(y)$ أو بـ $\partial^2\psi(y)/\partial y^2$ هي

$$\frac{1}{2}k\,\alpha^{-1} = \frac{1}{2}k\left(\frac{h}{2\pi}\frac{1}{\sqrt{\mu k}}\right) = \frac{1}{2}h\left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right) = \frac{1}{2}h\nu$$

وتكون الطاقة الكلّيّة للنظام من مضاعفات هذه الوحدة

$$E = const \times \left(\frac{1}{2}h\nu\right)$$

ويتمّ كتابة الثابت على الصورة (2n+1) حيث أنّ n عدد غير مقيّد لا وحدة له

$$E = \frac{1}{2} h\nu \left(2n+1\right)$$

وقد اختيرت هذه الصورة للثابت وذلك لتحويل معادلة شرودنجر (المعادلة 4.4) إلى صورة مألوفة رياضيّاً وهي ما يعرف بمعادلة هيرميت التفاضلية (Hermite Differential Equation)

$$f''(y) - 2y\,f'(y) + 2n\,f(y) = 0$$

$$\psi(y) = f(y)\cdot e^{-\frac{y^2}{2}}$$

لتكون الدوالّ التي نحصل عليها عند حلّ معادلة هيرميت التفاضلية مقبولةً كدوالّ موجيّة يجب أنْ تتحقّق الشروط المذكورة في الصفحات38-40، وهذا لا يتأتّى إلاّ إذا كانت n عدداً صحيحاً غير سالب (n=0, 1, 2, 3, ...)، وتكون الدالّة الموجيّة على الشكل:

$$\psi(y) = N_n \cdot H_n(y)\cdot e^{-y^2/2}$$

أمّا Hn(y) فتعرف باسم متعدّدة حدود هيرميت (Hermite polynomials) وقيمها موضّحة في الجدول التالي، و Nn هو الثابت الذي يحقّق شرط العياريّة وصيغته العامّة هي:

$$N_n = \left[\left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{2^n \cdot n!} \right]^{1/2}$$

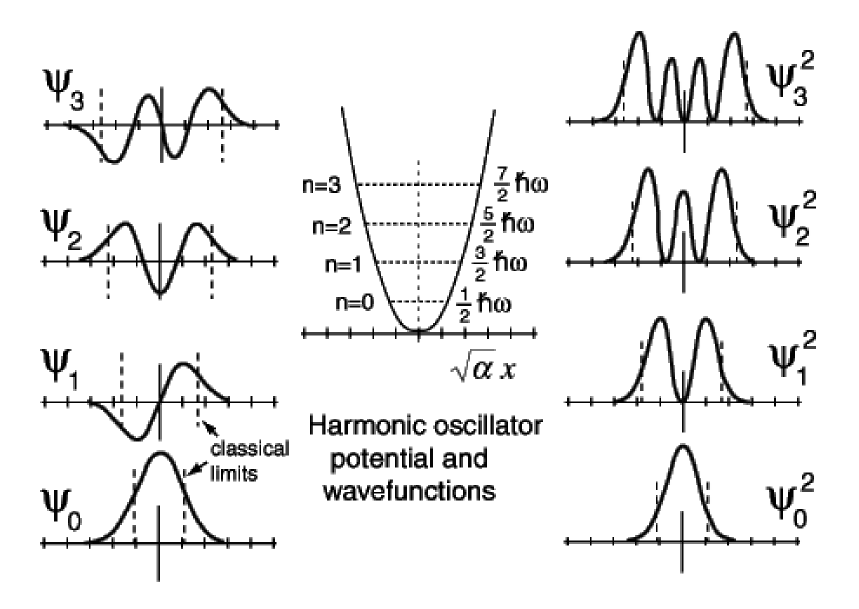
تكون طاقة الاهتزاز (vibrational energy) منفصلة لا متّصلة وتعتمد على عدد كم الاهتزاز n (vibrational quantum number):

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) = \eta\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \textbf{(4.5)}$$

هذا بخلاف الفيزياء التقليدية حيث طاقة الاهتزاز متّصلة وقد تحمل أيّة قيمة لأنّها تعتمد أوّلاً وأخيراً على مقدار الاستطالة الابتدائية x0 والتي لا قيود على القيم التي يمكن أنْ تأخذها.

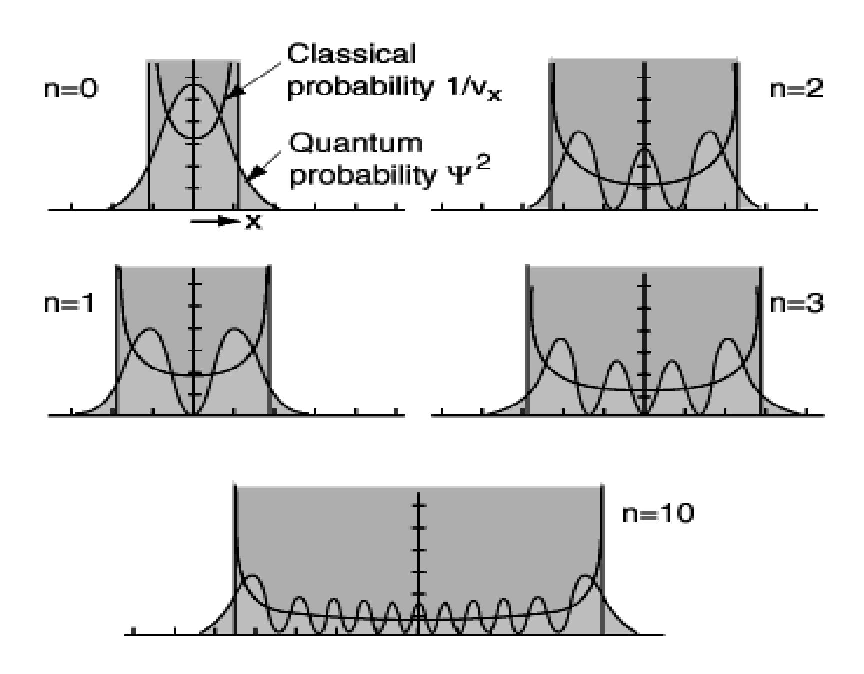
n	⌧n	Hn	En
⌧	$\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	⌧	$\frac{1}{2}\eta\omega_0$
⌧	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	⌧y	$\frac{3}{2}\eta\omega_0$
⌧	$\frac{1}{\sqrt{8}}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	4y2-2	$\frac{5}{2}\eta\omega_0$
⌧	$\frac{1}{\sqrt{48}}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	⌧y3-12y	$\frac{7}{2}\eta\omega_0$
⌧	$\frac{1}{\sqrt{384}}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	16y4-48y2+12	$\frac{9}{2}\eta\omega_0$
⌧	$\frac{1}{\sqrt{3840}}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	32y5-160y3+120y	$\frac{11}{2}\eta\omega_0$

ونجد في الشكل التالي نتائج ميكيانيكا الكم الخاصّة بالمهتزّ التوافقي أحادي لأبعاد موضّحة:



ونستنبط من الرسم السابق وجهاً آخر للاختلاف بين الفيزياء التقليدية وميكانيكا الكم، ففي حين تقرّر الفيزياء التقليدية أنّ احتمال تواجد الكرة المهتزّة يكون أكبر ما يكون عند الأطراف (قيم استطالة كبيرة، سالبة أو موجبة) حيث تكون سرعة الكرة أقلّ ما تكون

ويكون بالتالي الزمن الذي تُقضّيه الكرة عند الأطراف كبيراً، نجد أنّ نتائج ميكانيكا الكم تشير إلى أنّ احتمال تواجد الكرة يكون في مستويات الطاقة الدنيا (مثل n=0) أكبر ما يكون في الوسط، أي عند قيم استطالة حول x=0، كما هو واضح من مربع الدالة الموجية. وتلتقي الفيزياء التقليدية وميكانيكا الكم عند مستويات الطاقة العليا كما يقتضي مبدأ التطابق (ص56).



لو دقّقنا النظر في الرسمين الأخيرين لوجدنا أنّ مربّع الدالة الموجية يتجاوز نقطتي الاستطالة القصوى x0 و x0- ممّا يعني أنّ هنالك احتمالاً أن تتواجد الكرة خلال اهتزازها بعد نقطة الاستطالة الابتدائية. تسمّى هذه الظاهرة بالاختراق النفقي (Tunneling) وهو أمر غريب جدّاً لا مثيل له في عالم الفيزياء التقليدية، بل وتعتبره الفيزياء التقليدية مرفوضاً لخرقه قانون حفظ الطاقة! فالطاقة الكلّيّة كما ورد ذكره من قبل تساوي $E_{total}=\frac{1}{2}k\,x_0^2$ **، ولو جاوَزَتْ الكرة النقطة x0 فهذا يعني زيادةً في طاقتها ولكنّ الطاقة لا تأتي من العدم، لهذا لا يمكننا –حسب الفيزياء التقليدية- تصوُّر أن تجاوز الكرة النقطتين x0- وx0.**

بالرغم من صعوبة تصديق حصول مثل هذا الأمر الذي تتنبّأ به ميكانيكا الكم إلاّ أنّ قيام العلماء بتطوير تقنيات مبدؤها ظاهرة الاختراق النفقي يقطع كلّ شكوك، نذكر منها على سبيل المثال الميكروسكوب النفقي المسحي (scanning tunneling microscope) والذي أمكن بواسطته رؤية ذرّات سطوح المواد الصلبة.

تدريب (5): برهن على أنّ الدالّة الموجيّة [illegible] هي دالّة مميّزة بالنسبة إلى مؤثّر الطاقة الهاميلتوني. جِدِ القيمة المميزة!

تدريب (6): احسب احتمالية أن يتجاوز مهتزّ توافقي في مستوى الطاقة الصفري قيم الاستطالة القصوى.

نحسب أولاً احتمال تجاوُزِ المهتزّ للنقطة x0، ويكون احتمال تجاوز النقطة x0- مساوياً لاحتمال تجاوز النقطة x0 بسبب تماثل الدالّة.

$$P_{>x_0} = \int_{x_0}^{\infty} \psi_n^2(x)dx = \int_{y_0}^{\infty} \psi_n^2(y)dy = \int_{y_0}^{\infty} \left[N_n H_n(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \right]^2 dy$$

$$P_{>x_0} = \int_{y_0}^{\infty} \left[N_0 H_0(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \right]^2 dy = \int_{y_0}^{\infty} \left[\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{y^2}{2}} \right]^2 dy = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \int_{y_0}^{\infty} e^{-y^2} dy$$

ولكن

$$E_0 = \frac{1}{2} k\, x_0^2 = \frac{1}{2} k\, \alpha^{-1} y_0^2 \qquad E_0 = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$\frac{1}{2} k\, \alpha^{-1} y_0^2 = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$y_0^2 = 2\frac{h\nu\,\alpha}{k}\left(n + \frac{1}{2}\right) = 2\frac{h\nu\ \ \mu\omega}{\mu\omega^2\ \eta}\left(n + \frac{1}{2}\right) = (2n+1)$$

$$y_0 = \sqrt{(2n+1)}$$

إذاً

$$P_{>x_0} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \int_{\sqrt{2n+1}}^{\infty} e^{-y^2} dy$$

$$P_{total} = 2P_{>x_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{2n+1}}^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{1}^{\infty} e^{-y^2} dy = 1 - erf(1) = 0.1573$$

حيث أنّ erf هي ما يسمّى بدالّة الخطأ (error function)، وهذا نابع من أنّ الدالة e^{-y^2} **هي أساس دالّة التوزيع الطبيعي (normal distribution function) أو دالّة توزيع جاوس (Gauss distribution function) والتي تستخدم في وصف الخطأ التجريبي المرتبط بالقياسات وفي تحديد الانحراف المعياري (standard deviation) ومقدار التشتّت (variance) (انظر الكيمياء التحليليّة). أمّا قيم دالّة الخطأ فهي مجدولة ومنها استقينا القيمة أعلاه.**

وتشير نتيجة التدريب السابق إلى أنّ المهتز التوافقي الموجود في مستوى الطاقة الصفري ينفق ما يقرب من 16% من وقته في المنطقة الممنوعة كلاسيكيّاً حيث يمتلك طاقة أعلى من تلك التي تسمح بها الفيزياء التقليدية، وهي قيمة لا يُستهان بها البتّة. ويوضّح الجدول التالي أنّ احتمال تواجد المهتز التوافقي في المنطقة الممنوعة كلاسيكيّاً يتناقص بازدياد n ويؤول إلى الصفر عندما تؤول n إلى المالانهاية (n→∞) ممّا يتّفق مع مبدأ التطابق.

n	0	1	2	3	4
P	0.1573	0.1116	0.0951	0.0855	0.0785

طاقة نقطة الصفر (Zero-point energy)

حسب النظرية الحركيّة للغازات فإنّ الطاقة الحركيّة لجزيئات الغاز تتناسب تناسباً طرديّاً مع درجة حرارته. ماذا يحدث لو برّدنا الغاز إلى درجة حرارة الصفر المطلق؟ ستتوقّف جزيئات الغاز بالضرورة عن الحركة! هذا ما يتنبّأ به أيضاً القانون الثالث للديناميكا الحراريّة

والذي ينصّ على أنّ العشوائيّة (entropy) تكون صفراً عند درجة حرارة الصفر المطلق، ممّا يعني أنّه لا حركة عند هذه الدرجة.

تُفاجِئنا ميكانيكا الكم بأن ذرّات الموادّ الصلبة وكذلك ذرّات الجزيئات متعدّدة الذرّات لا تتوقّف عن الحركة عند درجة حرارة الصفر المطلق، ويدلّ على ذلك أنّ الطاقة الاهتزازية حسب المعادلة (4.4) لا يمكن أن تساوي صفراً لأنّ أصغر قيمة لعدد الكم الاهتزازي n هو صفر، وأقلّ طاقة اهتزازيّة بالتالي هي $E_0 = \frac{1}{2}\eta\omega_0$. وفي حقيقة الأمر فإنّ التوقّف عن الحركة يتعارض مع مبدأ عدم التحديد لأنّ الذرّات بتوقّفها عن الحركة تصبح سرعتها معلومةً بدقّة (ومقدارها صفر) ويصبح كذلك المكان الذي تتواجد فيه معلوماً بدقة. وسنرى فيما يلي كيف أنّ طاقة الصفر يمكن اشتقاقها من مبدأ عدم التحديد:

تتألّف الطاقة الكلّية للمهتز التوافقي من مجموع طاقة الوضع وطاقة الحركة:

$$E = E_{pot} + E_{kin}$$

$$E = \frac{1}{2} k\, x^2 + \frac{1}{2} m v^2$$

أقلّ طاقة يمكن أنْ يمتلكها هذا المهتز يحدّدها مقدار الشكّ في قيمة العزم الخطّي وفي قيمة الموقع:

$$E = \frac{1}{2} k \left(\Delta x\right)^2 + \frac{1}{2} m \left(\Delta v\right)^2$$

نعوّض في المعادلة أعلاه أقلّ قيمة ممكنة للخطأ في قيمة العزم الخطي وفي قيمة الموقع:

$$\Delta p = \frac{h}{4\pi \Delta x} = \frac{\eta}{2(\Delta x)} \qquad \Rightarrow \qquad \Delta v = \frac{\eta}{2\, m \cdot \Delta x}$$

$$E = \frac{1}{2} k \left(\Delta x\right)^2 + \frac{\eta^2}{8m} \frac{1}{\left(\Delta x\right)^2}$$

نحدّد القيمة الدنيا للطاقة بإيجاد المشتقة الأولى لمعادلة الطاقة أعلاه بالنسبة لـΔx وتُسوّى المشتقة بصفر ونحدّد من ثَمّ قيمة Δx التي تكون عندها قيمة الطاقة قيمةً دنيا:

$$k(\Delta x)-\frac{\eta^2}{4m}\cdot\frac{1}{(\Delta x)^3}=0$$

$$(\Delta x)^4=\frac{\eta^2}{4mk}$$

$$\omega^2=\frac{k}{m}\qquad\Rightarrow\qquad k=m\omega^2$$

$$(\Delta x)^2=\sqrt{\frac{\eta^2}{4mk}}=\sqrt{\frac{\eta^2}{4m^2\omega^2}}=\frac{\eta}{2m\omega}$$

تعوّض Δx في معادلة الطاقة:

$$E=\frac{1}{2}k(\Delta x)^2+\frac{\eta^2}{8m}\frac{1}{(\Delta x)^2}=\frac{1}{2}m\omega^2\frac{\eta}{2m\omega}+\frac{\eta^2}{8m}\frac{2m\omega}{\eta}=\frac{1}{4}\eta\omega+\frac{1}{4}\eta\omega=\frac{1}{2}\eta\omega$$

من الجدير ذكره أنّ طاقة نقطة الصفر تلك هي المسؤولة عن عدم تجمّد الهيليوم السائل تحت الضغط الجوّي مهما انخفضت درجة حرارته.

تدريب (7): احسب طاقة نقطة الصفر لجزيء 1H-35Cl (تدريب 3).

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0 = \frac{1}{2}\times 6.6\times 10^{-34} Js \times \left(8.65\times 10^{13} s^{-1}\right) = 2.85\times 10^{-20} J$$

تدريب (8): احسب طاقة نقطة الصفر لجزيء D-35Cl، إذا كان له نفس ثابت قوة الرابطة الخاص بجزيء 1H-35Cl.

ذرّة الهيدروجين

ذرّة الهيدروجين (أو شبيهات ذرّة الهيدروجين) هي أبسط أنواع الذرّات، تتكوّن من جسيمين فقط: إلكترون يدور حول النواة منجذباً إليها بواسطة القوى الكولوميّة. لمعرفة صفات هذا الإلكترون المختلفة (الطاقة، السرعة، المكان الذي يتواجد فيه، ....الخ) يجب علينا القيام بحلّ معادلة شرودنجر لذرّة الهيدروجين والتي يمكن كتابتها على النحو التالي:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V\right)\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = E\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

حيث أنّ الإحداثيّات (x1,y1,z1) تمثّل إحداثيّات الإلكترون و(x2,y2,z2) تمثّل إحداثيّات النواة، أمّا فهي الدالة الموجيّة الكلّيّة. يتعذّر حال معادلة شرودنجر بهذه الصورة حيث أنّ الدالة الموجيّة الكلية تعتمد على ستّ متغيّرات، ولكنّنا نستطيع بالقليل من المجهود الرياضي أن نقسّم الدالة الكلية إلى دالّتين فرعيّتين:

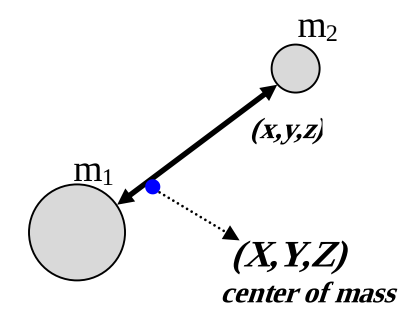
$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \psi(X, Y, Z) \cdot \psi(x, y, z)$$

(5.1)

الدالة الفرعيّة الأولى (X,Y,Z) تعتمد فقط على إحداثيّات مركز الثقل (center of mass)، أي تلك النقطة التي تتوزّع حولها كتلة الجسم "بتساوٍ" ويمكننا بذلك أن نعتبرها ممثّلاً عن الجسم كلّه إذا أردنا أن نفرضه نقطة واحدة في الفضاء. هذه الدالّة الفرعية ليست ذات أهمّية بالنسبة إلينا إذ إنّها تمثّل حركة الجزيء الإنسحابيّة في الفضاء (translational motion)، ويمكننا بذلك حذفها من معادلة شرودنجر.

أمّا الدالّة الفرعيّة الثانية (x,y,z) فتعتمد على المسافة الفاصلة بين

الإلكترون والنواة، وهي الدالة محلّ اهتمامنا لأنّها تصف حركة الإلكترون حول النواة.



وبتعويض المعادلة (5.1) في معادلة شرودنجر نحصل على:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2+V\right)\psi(X,Y,Z)\cdot\psi(x,y,z)=E\psi(X,Y,Z)\cdot\psi(x,y,z)$$

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2+V\right)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \qquad ....(5.2)$$

ونكون بهذا التعويض كأنّنا ثبّتنا الجزيء في الفضاء ومنعناه من الحركة وقمنا بدراسة حركة الإلكترون حول النواة الثابتة والتي يمكن اعتبارها موجودة في نقطة الأصل لنظام الإحداثيّات.

كما نلاحظ في المعادلة الأخيرة أنّه قد تمّ -نتيجةً لتقسيم الدالّة الموجيّة الكلية إلى الدالّتين الفرعيّتين حسب المعادلة **5.1**- استبدال الكتلة **m** في المعادلة الأصلية بالكتلة المختزلة (**reduced mass**) حيث أنّ

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} + \ldots$$

$$For\ two-particle\ system: \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad \Rightarrow \qquad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

وتكون بذلك الكتلة المختزلة لذرّة الهيدروجين قريبةً جدّاً من كتلة الإلكترون:

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_n}{m_e + m_n} \approx \frac{m_e \cdot m_n}{m_n} = m_e$$

ونرجع إلى معادلة شرودنجر التي تصف حركة الإلكترون حول النواة الثابتة (المعادلة 5.2) لنعوّض فيها الطاقة الوضعية (V) للإلكترون الواقع تحت تأثير الحقل الكهربائي للنواة:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

فتصبح معادلة شرودنجر على النحو التالي:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

المشكلة التي سنواجهها عند محاولتنا حلّ المعادلة الأخيرة هي أنّه لا يمكننا فصل المتغيّرات x و y و z عن بعضها بسبب وجود r في طاقة الوضع، ولذلك نلجأ إلى نقل المسألة من نظام الإحداثيّات الديكارتي بمتغيّراته x و y و z إلى نظام الإحداثيّات الكروي بمتغيّراته r و ⊠ و ⊠. يمثّل الرسم التالي العلاقة بين متغيِّرات

وبناءً على الرسم أعلاه، فإنّ أيّة نقطة في الفضاء (x,y,z) يمكن تعريفها بواسطة بعد هذه النقطة عن مركز الأصل (r)، والزاوية ⊠ التي يصنعها الخط الواصل بين هذه النقطة ونقطة الأصل وبين المحور z، والزاوية ⊠ الواقعة بين إسقاط الخط الواصل بين هذه النقطة ونقطة الأصل وبين محور السينات x.

لتحويل معادلة شرودنجر من النظام الديكارتي إلى النظام الكروي يجب علينا أن نحدّد

المشتقات الثانية بالنسبة لـ x وy و z ($\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ ، $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ ، $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$) بدلالة r و ⍰ و ⍰،

وليس هذا بالأمر الصعب إذ كلّ ما علينا فعله هو إيجاد المشتقة الأولى حسب ما هو مبيّن

أسفل الصفحة السابقة مقابل الرسم ومن ثمَّ إيجاد المشتقة الثانية بنفس الطريقة، إلاّ أنّ

الاشتقاق المطلوب طويل جدّاً ومرهق ولذلك فإنّنا ننتقل إلى النتيجة النهائية مباشرة:

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

وتصبح بذلك معادلة شرودنجر على النحو التالي:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi)$$

ونلاحظ الآن أنّ الدالّة الموجية أصبحت بدلالة r و ⍰ و ⍰.   نرتّب المعادلة لتصبح:

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(r,\theta,\phi)+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(r,\theta,\phi) = 0$$

لحلّ هذه المعادلة نقوم بفصل المتغيّرات (variable seperation) حيث نكتب الدالّة الكلّيّة

 والتي تعتمد على المتغيّرات الثلاث r و و على شكل حاصل ضرب ثلاث دالاّت فرعيّة

كلّ واحد منها لا يعتمد إلاّ على متغيّرٍ واحد:

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

نعوّض الدالاّت الفرعية في المعادلة الأخيرة ونحصل على:

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$
$$+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)=0$$

وبفكّ

الأقواس في السطر الأول من المعادلة الأخيرة:

$$\frac{\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{R(r)\cdot\Phi(\phi)}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{R(r)\cdot\Theta(\theta)}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}$$
$$+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)=0$$

وبقسمة

المعادلة الأخيرة على $R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$ وضربها بـr2 و sin2:

ثمّ

$$\frac{\sin^2\theta}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}+\frac{8\pi^2\mu\, r^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=0$$

نجمّع الحدود:

$$\frac{\sin^2\theta}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu\, r^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=-\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2} \quad \textbf{(5.3)}$$

المعادلة الأخيرة في غاية الأهمّية:

الحدود إلى يسار المعادلة لا تعتمد إلاّ على r و فقط، في حين يعتمد الحدّ الوحيد إلى يمين المعادلة على فقط. ماذا سيحدث إذا حاولنا مثلاً تغيير r؟ حيث أنّ يمين المعادلة لا يعتمد على r فإنّه سيبقى ثابتاً، وهذا يعني أنّ مجموع الحدود الثلاثة يسار المعادلة ثابت بالضرورة مهما غيّرنا في قيمة r. نفس المنطق ينطبق أيضاً على و . نستنتج من ذلك أنّ المقدار على يمين المعادلة ثابت، وكذلك المقدار على

يسار المعادلة، ولنكتب هذا الثابت على الصورة m2 حيث أنّ m هو عدد ما لا قيود على قيمته.

حلّ معادلة فاي (-equation)

لنكتب ما استنتجناه فوق على شكل معادلة رياضية:

$$-\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}=m^2 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}=-m^2\cdot\Phi(\phi)$$

(5.4)...

من الواضح أنّ المعادلة الأخيرة هي معادلة قيمة مميّزة ومن السهل معرفة أنّ الدالّة $\Phi(\phi)=A\cdot e^{im\phi}$ هي دالّة مميّزة (تحقّق بنفسك من صلاحية المعادلة الفائتة كحلّ لمعادلة القيمة المميّزة). نحاول الآن معرفة قيمة الثابت A لتكون الدالة عياريّة:

$$\int_0^{2\pi}\Phi^*(\phi)\cdot\Phi(\phi)\,d\phi=1 \qquad \int_0^{2\pi}Ae^{-im\phi}\cdot Ae^{im\phi}\,d\phi=1$$

$$A^2\int_0^{2\pi}d\phi=1 \qquad A^2\,(2\pi)=1 \qquad A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

نلاحظ أنّنا في التكامل أعلاه جعلنا حدود التكامل من 0 إلى □2، لأنّ هذه هي الحدود التي تتحرّك فيها الزاوية □. لنفرض أنّ الخط المُسقَط (ص76) موجود بالضبط فوق محور السينات، عندها تكون الزاوية □ صفراً. عندما يبدأ الخط المسقط بالدوران حول المحور z تكبر □شيئاً فشيئاً حتى تكتمل الدورة (□2=360°). أيّة دورة أخرى هي في حقيقة الأمر مجرّد إعادة للدورة الأولى ممّا يعني أنّ □تعيد نفسها.

بناءً على ما تقدّم، وحيث أنّ الدالّة الموجيّة يجب أن تكون أحاديّة القيمة، فإنّ قيمة الدالّة □ عند الزاوية □ يجب أن تكون مساويةً لقيمتها عند الزاوية □□□□، لأنّهما في حقيقة الأمر نفس الزاوية. رياضيّاً نكتب ذلك كما يلي:

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$$
$$A \cdot e^{im\phi} = A \cdot e^{im(\phi+2\pi)} = A \cdot e^{im\phi} \cdot e^{i\,m\,2\pi}$$
$$e^{i\,m\,2\pi} = 1$$
$$\cos(2\pi\, m) + i\, \sin(2\pi\, m) = 1$$
$$\cos(2\pi\, m) = 1$$
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 ......$$

من الواضح أنّ شرط أحاديّة القيمة وضع قيوداً على القيم المسموح لـml أن تأخذها فأصبحت m بذلك عدد كم (quantum number).

حلّ معادلة ثيتا (-equation)

نعوّض المعادلة (5.4) في المعادلة (5.3)، نقسم على sin2 فنحصل على:

$$\frac{1}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)+\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=\frac{+m^2}{\sin^2\theta}$$

نُرتّب المعادلة:

$$\frac{1}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\frac{+m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)$$

حيث أنّ تغيير r لا يغيّر طرف المعادلة اليمين، كما أنّ تغيير لا يغيّر طرف المعادلة اليسار، لا بدّ إذاً أن يكون طرفا المعادلة ثابتاً ولنكتب هذا الثابت على الصورة l(l+1):

$$\frac{1}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\frac{+m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=l(l+1) \qquad \textbf{(5.5)}$$

$$\frac{+m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=l(l+1) \qquad \textbf{(5.6)....}$$

تسمّى المعادلة الأخيرة بمعادلة ثيتا (□-equation)، وهي معادلة مألوفة لدى علماء الرياضيّات وتسمّى معادلة لوجاندر (Legendre) التفاضليّة وحلولها معروفة تحت اسم متعدّدات حدود لوجاندر (Legendre Polynomials) نسبةً إلى عالم الرياضيات لوجاندر.

وتضع حلول هذه المعادلة قيوداً على القيم التي يمكن لـ l أن تأخذها لتكون المعادلة صحيحة ولتكون الدالة □ مقبولةً كدالّة موجيّة، إذ يجب أن تكون l صفراً أو عدداً صحيحاً موجباً، كما تضع المعادلة قيوداً على القيم التي يمكن لـm أن تأخذها فلا يسمح لها بتجاوز قيمة l.

$$l = 0, 1, 2, 3 \ldots..$$
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \ldots \pm l$$

يوضّح الجدول التالي الحلول المقبولة لـ□□ و □ عند القيم المختلفة المسموح بها لـ□ و l. يُلاحظ أنّنا نستطيع بشكلٍ عام أن نكتب الحلول على الصورة □m و □l m، حيث أنّ الدالّة الفرعيّة □لا تعتمد إلاّ على m أمّا الدالة الفرعيّة □ فتعتمد على كلٍّ من m و l.

l	m	$\Theta_{l,m}(\theta)$	$\Phi_m(\varphi)$
0	**0**	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	**0**	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos(\theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	**$\pm$1**	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin(\theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\varphi}$
2	**0**	$\sqrt{\frac{15}{8}}\left(3\cos^2\theta-1\right)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	**$\pm$1**	$\sqrt{\frac{15}{4}}\sin\theta\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\varphi}$
2	**$\pm$2**	$\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i2\varphi}$

حلّ معادلة الدالّة القطريّة (R-equation)

من المعادلة (5.5):

$$\frac{1}{R(r)}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu\, r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=l(l+1)$$

تسمّى المعادلة أعلاه بمعادلة الدالة القطرية، وبعيداً عن التفصيلات الرياضية وُجد أنّه كي تكون حلول هذه المعادلة مقبولة فيزيائيّاً فيجب أن يتمّ تعويض الطاقة في المعادلة أعلاه على الصورة:

$$E_n=-\frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \qquad \textbf{(5.7)....}$$

وبتعويض التعبير أعلاه في المعادلة (5.5) نحصل على مايسمّى بمعادلة لاجيرّ (Laguerre) التفاضليّة وحلولها معروفة تحت اسم متعدّدات حدود لاجيرّ (Laguerre Polynomials) نسبةً إلى عالم الرياضيات لاجيرّ (Laguerre). وتضع الحلول قيوداً عل قيم n إذ يجب أن تكون عدداً صحيحاً موجباً، كما تضع المعادلة قيوداً على l فلا تتجاوز القيمة (n-1).

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$
$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots (n-1)$$

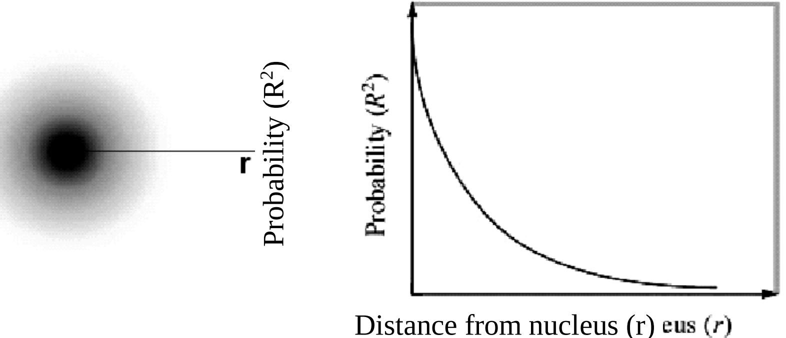
يكتب الحلّ العام لمعادلة الدالّة القطرية على الشكل Rn l، حيث أنّ الدالة القطرية تعتمد على قيمة عدديْ الكمّ n و l. يوضّح الجدول التالي الدالاّت القطرية عند القيم المختلفة لn و l.

n	l	Rn,l(r)
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho e^{-\rho/2}$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-6\rho+\rho^2\right)e^{-\rho/2}$

3	**1**	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3	**2**	$\frac{4}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/2}$

في الجدول الفائت: $\rho = \frac{2Z\,r}{a_0}$ **، في حين أنّ a0 هو نصف قطر بور** $a_0 = \frac{\varepsilon_0\; h^2}{\pi\, m_e\, e^2}$ **.**

سنحاول الآن أن نوضّح دلالة الدالّة القطريّة R من الناحية الفيزيائية. نعلم أنّ الدالة الموجية□□ لا معنى فيزيائيّ لها وإنّما يعطينا مربع الدالة الموجيّة احتمالية تواجد الجسم في حجم غير متناه في ضآلته (d□) في الفضاء. كذلك الأمر بالنسبة للدالآت الفرعية المكوّنة لـ□□، وبالنسبة لـ R تحديداً فإنّ مربّع الدالّة القُطريّة R2 يعبِّر عن احتمال تواجد الإلكترون على أيّ خط ينطلق من النواة ويمتدّ إلى المالانهاية. يبيّن الرسم أدناه مربّع الدالة القطرية للفلك 1s، حيث تمثّل كثافة النقاط احتمال تواجد الإلكترون على ذلك البعد r من النواة ونلاحظ أنّه كلّما ابتعدنا عن النواة كلّما نقصت احتمالية تواجد الإلكترون على ذلك الخط أسيّاً (exponentially).

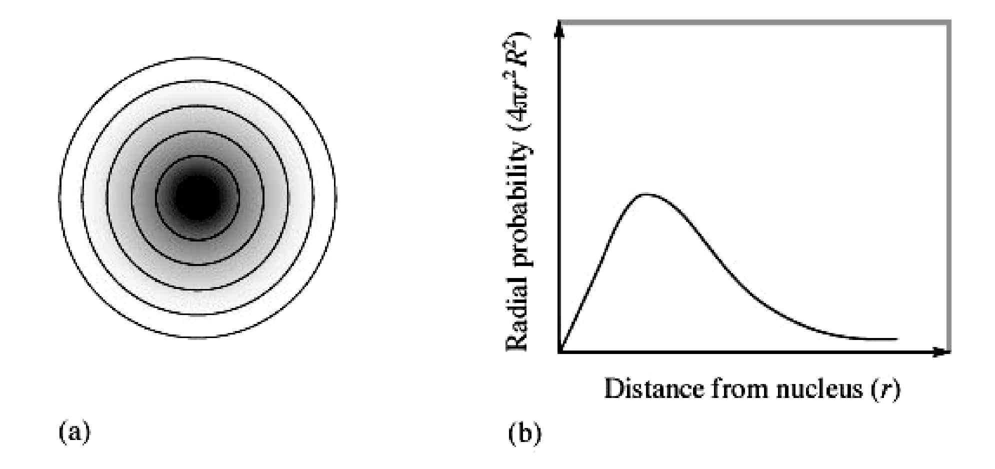


من المفيد أكثر معرفة احتمال تواجد الإلكترون في قشرة كرويّة (**spherical shell**) رفيعة جدّاً محيطة بالنواة نصف قطرها **r**. في هذه الحالة يكون الحجم الذي يتواجد فيه الإلكترون هو حجم هذه القشرة والذي يساوي مساحة سطح القشرة (مساحة سطح كرة) مضروبةً بسماكتها **dr**:

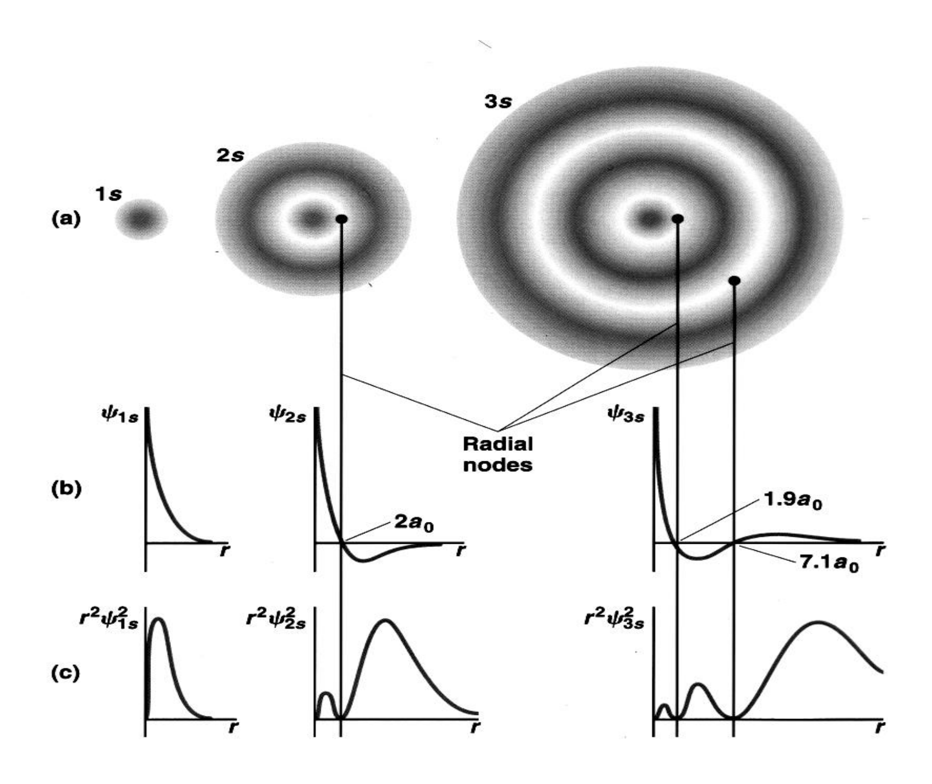
$$d\tau = 4\pi r^2 dr$$

$$P(r) = R^2 d\tau = 4\pi r^2 R^2 dr$$

$$\frac{P(r)}{dr} = 4\pi r^2 R^2 \qquad \textit{Radial Probability Distribution}$$



ويسمّى المنحنى الذي نحصل عليه بهذه الطريقة بتوزيع الاحتمالية القطريّة وهو موّضح في الرسم أعلاه للفلك 1s.



ونجد في الرسم أعلاه الدالاّت الموجية وتوزيع الاحتماليّة القطرية للأفلاك 1s, 2s, 3s، ويلاحظ في الأفلاك 2s, 3s وجود العُقَد حيث لا يتواجد الإلكترون البتة.

تدريب (1): احسب نصف قطر القشرة التي يكون احتمال تواجد إلكترون 1s في ذرّة الهيدروجين فيها أكبر ما يكون.

$$\frac{d\left(4\pi r^2 R^2\right)}{dr} = 0 \qquad (\max imum)$$

$$R^2 = \left(2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}\right)^2 = \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-\rho} = \frac{4Z^3}{a_0^2} e^{-2Zr/a_0}$$

$$Z = 1 \qquad R^2 = \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

$$\frac{d\left(4\pi r^2 R^2\right)}{dr} = \frac{d}{dr}\left(\frac{16\pi}{a_0^3} r^2 \cdot e^{-2r/a_0}\right) = \frac{16\pi}{a^3} \frac{d}{dr}\left(r^2 \cdot e^{-2r/a_0}\right) = 0$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \cdot e^{-2r/a_0}\right) = 0 = r^2\left(-\frac{2}{a_0} e^{-2r/a_0}\right) + 2r e^{-2r/a_0} = 0$$

$$-\frac{2}{a_0} r^2 + 2r = 0 \qquad \Rightarrow \qquad r = a_0$$

نلاحظ أنّ الجواب الذي حصلنا عليه يتطابق مع نظرية بور، إلاّ أنّه يجب التنبّه إلى الفروق الجوهريّة بين النظريّتين، ففي حين يحدّد بور مسار الإلكترون فلا نجد الإلكترون إلاّ على ذلك المسار الدائري بنصف قطر مقداره a0، تقرّر ميكانيكا الكمّ أنّ الإلكترون موجود في كلّ مكانٍ حول النواة ولكن باحتمالات مختلفة بل ويمتدّ هذا الإلكترون من الناحية النظريّة إلى المالانهاية!!

ولكن، إذا كان الإلكترون يمتدّ إلى المالانهاية، فماذا نعني بمصطلح الفلك (orbital)؟ كيف نستطيع أنْ نُعَرّفَ "الفلك" الذي يتواجد فيه ذلك الإلكترون؟ إذا كان الفلك هو المكان كلّه الذي يتواجد في الإلكترون فإنّ حجم الفلك سيكون بالضرورة مالانهاية!! ولا شكّ إذاً أنّ جميع الأفلاك سيكون لها نفس الحجم وستكون مشتركةً مع بعضها في نفس الحيّز الذي يمثّله الفضاء اللامتناهي!!

للخروج من هذا المأزق ومن أجل "المحافظة" على التمايز بين الأفلاك اصطلح العلماء على أنْ يُعرَّف الفلك بأنّه المكان الذي يكون احتمال تواجد الإلكترون فيه هو 90%، أو بعبارة أُخرى، هو المكان الذي يُقضّي فيه الإلكترون 90% من وقته. هذا يعني أنّ هنالك إحتمالاً مقداره 10% أنْ نجدَ الإلكترون خارج حدود الفلك الخاصّ به!

تدريب (2): احسب نصف قطر الفلك 1s في ذرّة الهيدروجين.

الدالّة الموجيّة التي تمثّل الفلك 1s هي:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

(انظر ص81).

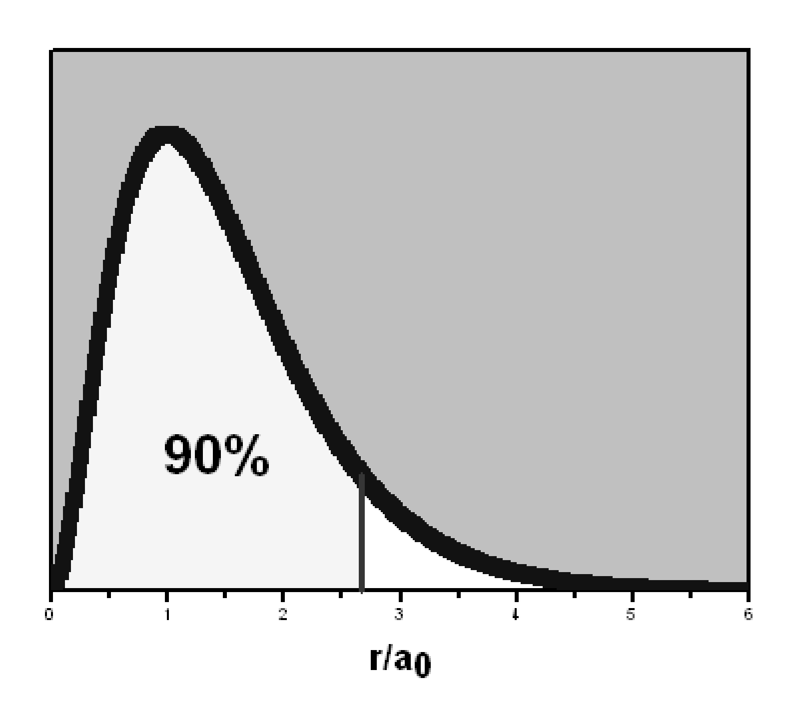
$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$P = \int_0^r \psi_{1s}^2 \, d\tau = 0.90 \qquad P = \int_0^r \psi_{1s}^2 \left(4\pi r^2 \, dr\right) = 0.90$$

$$P = \int_0^r \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(4\pi r^2 \, dr\right) = 0.90$$

$$P = \frac{4}{a_0^3}\int_0^r r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \, dr = 0.90$$

$$Integrate, solve \; for \; r: \qquad r = 2.66 \, a_0$$



الدالة الكليّة :

حيث أنّ الدالة الكلية □ هي حاصل ضرب الدالاّت الفرعية الثلاث □ و □ و R ، فإنّ أعداد الكمّ الثلاث n و l و m هي التي تحدّد قيمة الدالّة الكلية:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}\ \Theta_{lm}\ \Phi_{m}$$

وسنحاول الآن تعلُّم كيف نستنبط من الجداول السابقة الدالاّت الكلية لبعض حالات الإلكترون في ذرّة الهيدروجين.

تدريب (3): جِدِ الدالة الكلية لإلكترون في ذرّة الهيدروجين له الأعداد الكمّية التالية: n=3,

.l=2, m=1

$$\psi_{321} = R_{32}\,\Theta_{21}\,\Phi_1$$

$$R_{32} = \frac{4}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^2\,e^{-\rho/6} = \frac{4}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0} = \frac{16}{9\sqrt{30}}\frac{r^2}{a_0^{7/2}}e^{-r/3a_0}$$

$$\Theta_{21} = \frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cdot\cos\theta \qquad \Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\phi}$$

$$\psi_{321} = \frac{16}{9\sqrt{30}}\frac{r^2}{a_0^{7/2}}e^{-r/3a_0}\,\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cdot\cos\theta\,\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\phi}$$

للتخلّص من العدد التخيّلي i والموجود في الدالّة Φ، نلجأ في العادة إلى عمل تراكيب خطّيّة مناسبة. ولهذا الغرض نلجأ إلى معادلة القيمة المميزة الخاصة بالدالة Φ (المعادلة 5.4) حيث نلاحظ أنّ القيمة المميزة هي m2−، وعلى هذا فإنّ الدالات التي تختلف عن بعضها في إشارة m فقط لها نفس القيمة المميزة، إذ بعملية التربيع تختفي إشارة السالب. نضرب مثالاً على ذلك بالدالّتين Φ1 و Φ−1:

$$m=1 \qquad\qquad m=-1$$

$$\Phi_1=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\phi} \qquad\qquad \Phi_{-1}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\phi}$$

$$m^2=1 \qquad\qquad m^2=1$$

وحيث أنّ الدالّتين و لهما نفس القيمة المميزة، فإنّ أيّة تركيبة خطّية من الدالتين سيكون لها نفس القيمة المميزة .

$$\Phi_x=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_1+\Phi_{-1}\right)=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left(e^{i\phi}+e^{-i\phi}\right)$$

$$=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left[\left(\cos\phi+i\sin\phi+\cos(-\phi)\right)+i\sin(-\phi)\right]=\frac{\cos\phi}{\sqrt{\pi}}$$

$$\Phi_y=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_1-\Phi_{-1}\right)=\frac{i\sin\phi}{\sqrt{\pi}} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\sin\phi}{\sqrt{\pi}}$$

إذاً نستطيع بدلاً من الدالّتين و أن نستخدم الدالّتين x و y بسبب عدم احتوائهما على العدد التخيّلي i. إذا عوّضنا مثلاً في المثال السابق x بدلاً من 1، فإنّنا نحصل على:

$$\psi_{32(1+-1)}=\frac{16}{9\sqrt{30}}\frac{r^2}{a_0^{7/2}}e^{-r/3a_0}\ \frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cdot\cos\theta\ \frac{\cos\phi}{\sqrt{\pi}}$$

(5.8).....

نلاحظ أنّنا بدلاً من m=1 أسفل رمز الدالة الكليّة كتبنا (1+-1) للدلالة على أنّنا استخدمنا تركيبة خطّية هي جمع الدالّتين □□ و □□□. من العلاقة بين نظام الإحداثيّات الديكارتي ونظام الإحداثيّات الكروي نجد أنّ:

$$x \propto \sin\theta \cdot \cos\phi$$
$$z \propto \cos\theta$$

وبربط هذه العلاقات مع الدالّة الكليّة (المعادلة 5.8) نستنبط أنّ الدالة الكليّة ممتدة في الفضاء باتجاه المحور x والمحور z. وبعبارة أكثر دقة فإنّ الدالة الكلية المذكورة تتعلّق بالفلك 3dxz.أمّا إذا قمنا بتعويض y□ بدلاً من 1□ فإنّنا نحصل على الفلك 3dyz (جرّب ذلك بنفسك).

تدريب (4): جِدِ الدالة الكلية لإلكترون في ذرّة الهيدروجين في الأفلاك 2px و 2py و 2pz.

نعرف من دراستنا للكيمياء أنّ الشكل العام للفلك الذي يتواجد فيه الإلكترون لا يعتمد على قيمة n، فالفلك 2px يشبه إلى حدّ كبير الفلك 3px، و1s يشبه 2s، وهلمّ جرّاً، وهذا الأمر مفهوم تماماً حيث أنّ عدد الكمّ n موجود فقط في معادلة الدالة القطريّة R

وهذه تعطينا معلومات عن احتمال تواجد الإلكترون على الخط المنطلق من النواة إلى المالانهاية دون تخصيص اتجاه محدّد. أمّا تخصيص تواجد إلكترون في اتجاه محدّد في الفضاء فهو يعتمد على الزاويتين و . لنتأمّل مثلاً في الفلك 1s، حيث n=1 و l=0 و m=0. إنّ الدالة الكلّية لهذا الفلك هي:

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$$

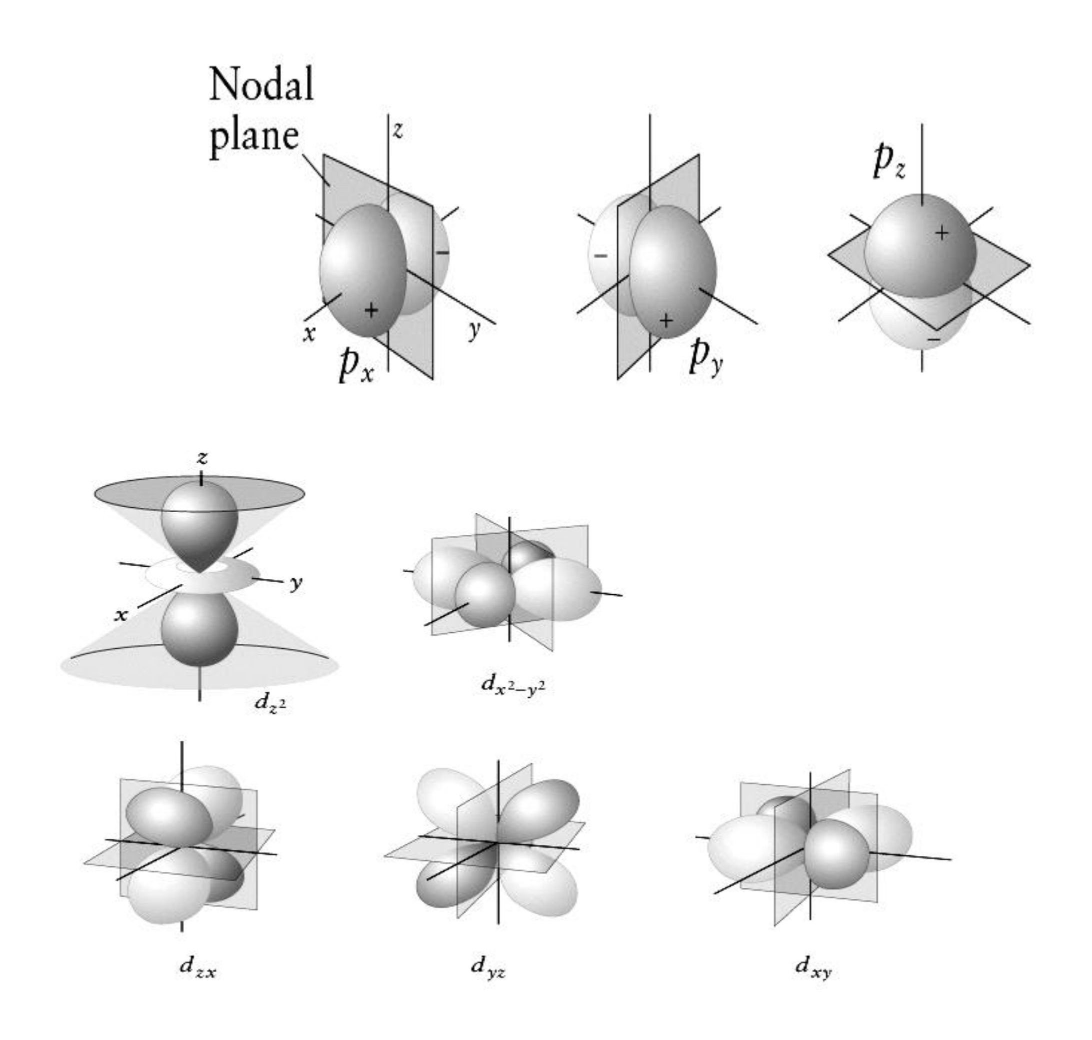
نُلاحظ أنّ الدالّة الكلية لا تعتمد على الزاويتين و ، ممّا يعني أنّه لا يوجد اتجاه في الفضاء يُفضّلُ فيه تواجد الإلكترون عن اتّجاه آخر، ولهذا كان الفلك s كرويّاً فالكرة متماثلة في جميع الاتّجاهات (fully symmetric). أمّا بالنسبة للفلك pz فسنجد أنّ الدالة الفرعية تؤدّي إلى أن يكون الفلك ممتداً في اتّجاه المحور z (تدريب 4)، أي أن تواجد الإلكترون محتمل أكثر في هذا الاتّجاه من غيره من الاتّجاهات الأخرى.

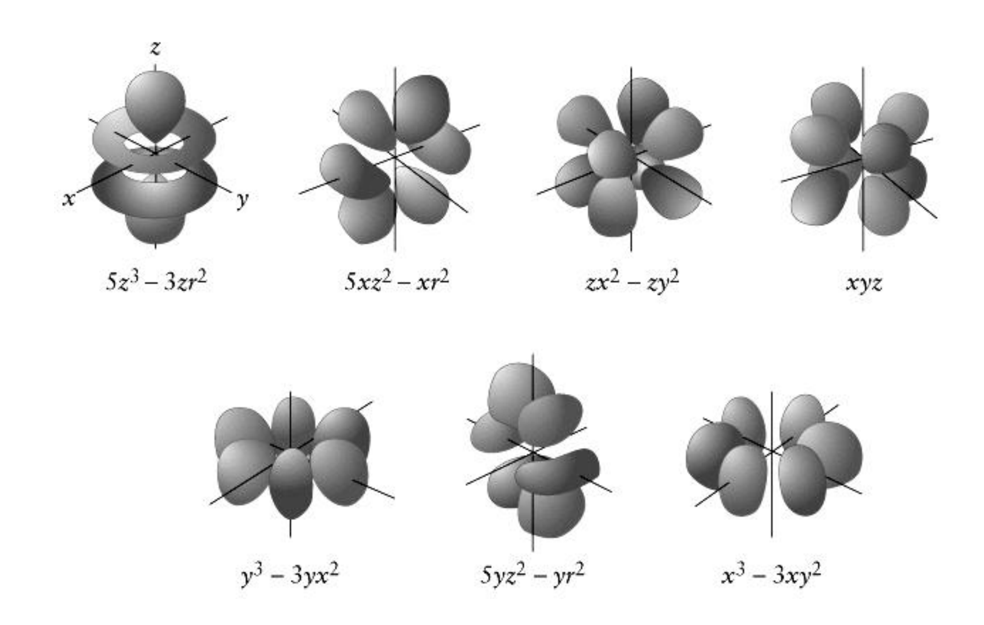
وفي حقيقة الأمر فإنّ الدالة الفرعية-كما ندرك من الجدول ص81- هي التي تحدّد شكل الفلك، أمّا الدالّة الفرعيّة فهي التي تحدّد اتّجاهه في الفضاء. وقد ارتأى علماء الكمّ أن يجمعوا حاصل ضرب الدالّتين و تحت رمز Ylm، ويطلق على Y اسم الدالّة الزاويّة (angular function) كما تسمّى ايضاً بالمتوافقات الكرويّة (spherical harmonics) وهي نفس الحلول التي نحصل عليها عند حلّ معادلة شرودنجر لجسم يقوم بحركة دورانيّة حول نفسه:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}\ \Theta_{lm}\ \Phi_m$$
$$\psi_{nlm} = R_{nl}\ Y_{lm}$$

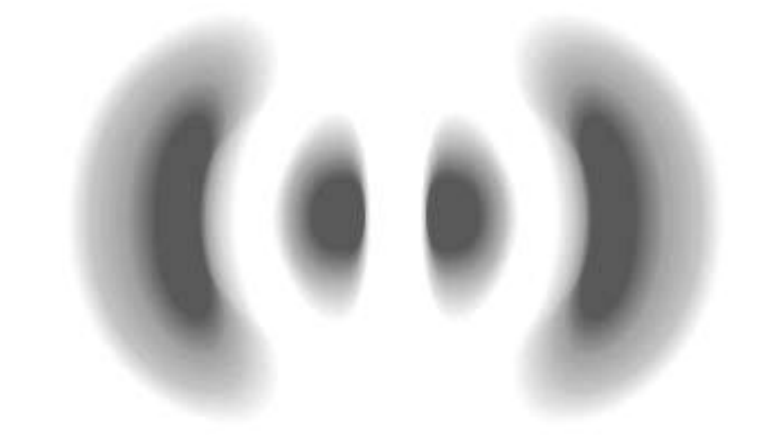
ماذا يحدث عندما نضرب الدالّة الزاويّة بالدالّة القطرية؟ حيث أنّ الدالّة القطرية يزداد امتدادها في الفضاء بزيادة قيمة n فإنّ الفلك الذي تمثّله الدالة الزاويّة يزداد حجماً عند ضرب الدالة الزاويّة بالدالّة القطرية، كما أنّه تزداد فيه العقد بزيادة n (انظر الرسم ص82).

وعموماً نستطيع حساب عدد العُقَد في أيّ فلك بواسطة الصيغة: عدد العقد=(n-l-1).


Nodal
plane
z
x
y
+
−
p_x
−
+
p_y
p_z
+
−
z
y
x
d_{z^2}
$d_{x^2-y^2}$
d_{zx}
d_{yz}
d_{xy}



مقطع عرضي لتوزيع احتمالية إلكترون في الفلك 3p

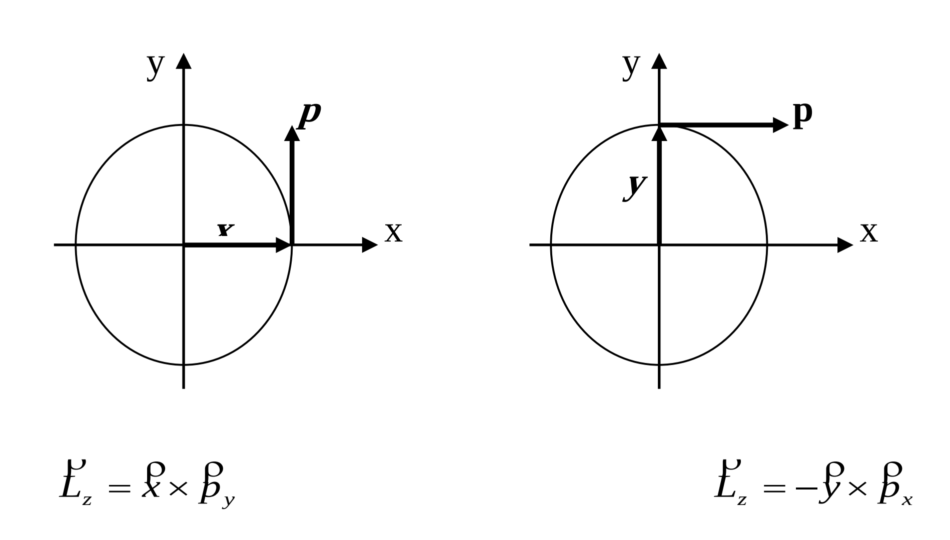


العزم الزاويّ (angular momentum):

كنّا قد تعرّفنا في الفصل الأوّل على مفهوم العزم الزاويّ وقلنا إنّه قيمة متّجهة تنتج من عمليّة الضرب المتّجهي لنصف قطر دوران الجسم وعزمه الخطّي ($\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$).

وحيث أنّ العزم الزاوي قيمة متجهة فإنّ له بالضرورة ثلاث مركّبات إحداها في البعد x ($\vec{L}_x$) والثانية في البعد y ($\vec{L}_y$) والأخيرة في البعد z ($\vec{L}_z$). وسنحاول فيما يلي تحديد قيمة كلٍّ من هذه المركّبات واستنباط مؤثّراتها.

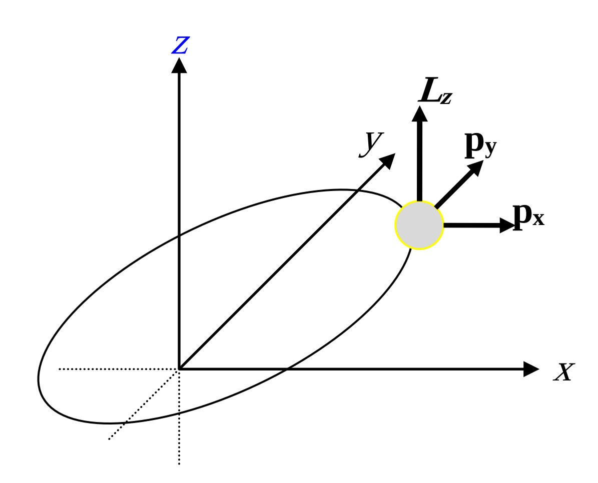
لنتأمّل في دوران جسم موجود في المستوى x-y حول المحور z. هنالك إمكانيّتان للدوران: الأولى مع عقارب الساعة (يمين الرسم) والثانية عكس عقارب الساعة (يسار الرسم).



في كلتا الحالتين، فإنّ العزم الزاوي سيكون متّجهاً في البعد z، ويمكننا بذلك أنْ نسمّيَه $\vec{L}_z$.

لاحظ أنّنا أدخلنا إشارة السالب في حالة الدوران مع عقارب الساعة لأنّ المتجه الناتج – وحسب قاعدة اليد اليمنى- سيكون تحت المستوى x-y في الجزء السالب من المحور z.

إذا أخذنا الآن بعين الاعتبار أيّة حركة دورانيّة في الفضاء ثلاثي الأبعاد حول نقطة الأصل، فإنّ مركبة العزم الزاويّ في البعد z تعتمد فقط على ذلك الجزء من الحركة الدورانيّة الموجود في المستوى x-y، والسبب في ذلك بسيط جدّاً فالضرب المتّجهي لـ z مع أي متّجه ($\vec{z} \times \vec{A}$) لا يمكن أن ينتج متّجهاً في البعد z. وعلى هذا، فإنّ ذلك الجزء من الحركة الدورانيّة الموجود في البعد z لا يساهم في تحديد قيمة $\vec{L}_z$.



نستطيع الآن حساب المركبة z للعزم الزاوي $\vec{L}_z$، ومن ثَمّ تحديد المؤثّر الخاص بها:

$$L_z = x \cdot p_y - y \cdot p_x$$

$$\hat{L}_z = x \cdot \hat{p}_y - y \cdot \hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i}\left(x \cdot \frac{\partial}{\partial y} - y \cdot \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$x = r\sin\theta\cos\phi \qquad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi \qquad \theta = \cos^{-1}\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}\right)$$

$$z = r\cos\theta \qquad \phi = \tan^{-1}\left(y/x\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{\partial}{\partial \phi} = \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z}\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z}\frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z}\frac{\partial}{\partial \phi} = \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{y,x}\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{y,x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{y,x}\frac{\partial}{\partial \phi} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}$$

وبالتعويض نحصل على:

$$\hat{L}_z = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

وبنفس الطريقة:

$$L_x = y \cdot p_z - z \cdot p_y$$
$$\hat{L}_x = y \cdot \hat{p}_z - z \cdot \hat{p}_y$$
$$\hat{L}_x = \frac{h}{2\pi i}\left(y \cdot \frac{\partial}{\partial z} - z \cdot \frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$L_y = z \cdot p_x - x \cdot p_z$$
$$\hat{L}_y = z \cdot \hat{p}_x - x \cdot \hat{p}_z$$
$$\hat{L}_y = \frac{h}{2\pi i}\left(z \cdot \frac{\partial}{\partial x} - x \cdot \frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_x = \frac{h}{2\pi i}\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \cdot \cos\phi\frac{\partial}{\partial \phi}\right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{h}{2\pi i}\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \cdot \sin\phi\frac{\partial}{\partial \phi}\right)$$

وحيث أنّ:

$$|\vec{L}|^2 = |\vec{L}_x|^2 + |\vec{L}_y|^2 + |\vec{L}_z|^2$$
$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$
$$\hat{L}^2 = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

وهكذا حصلنا على مؤثّرات المركّبات الثلاث للعزم الزاوي ($\vec{L}_z$، $\vec{L}_y$، $\vec{L}_x$) وكذلك المؤثّر الخاص بمربّع العزم الزاوي (L2).

نستطيع الآن أن نحسب مركّبة العزم الزاوي في الاتجاه z ($\vec{L}_z$) للإلكترون في ذرّة الهيدروجين:

(5.9)..........

$$\hat{L}_z\psi = L_z\psi \qquad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\phi}\psi = L_z\psi \qquad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\phi}R\Theta\Phi = L_zR\Theta\Phi$$

$$R\Theta\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Phi(\phi)}{\partial\phi} = R\Theta L_z\Phi \qquad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi(\phi) = L_z\Phi$$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$$

$$\hat{L}_z\Phi = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Phi(\phi)}{\partial\phi} = \frac{imh}{2\pi i}\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} = \frac{mh}{2\pi}\Phi$$

$$L_z = m_l\frac{h}{2\pi} \quad \textbf{(5.10)}$$

تبيّن المعادلة الأخيرة (5.10) أنّ عدد الكمّ m هو الذي يحدّد مقدار مركّبة العزم الزاوي في الاتجاه z ($\overset{\rho}{L}_z$) للإلكترون في ذرّة الهيدروجين ($\overset{\rho}{L}_z$ مكمّاة)، وهو كما سنرى يحدّد اتّجاه العزم الزاوي L في الفضاء. يُلاحظ أنّنا أدخلنا الرمز l قرب m لتمييزها عن m أخرى سيأتي الحديث عنها لاحقاً.

نحسب الآن العزم الزاوي L للإلكترون في ذرّة الهيدروجين:

$$\hat{L}^2\psi = L^2\psi$$

$$\hat{L}^2\psi = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi$$

$$\hat{L}^2\psi = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]R\Theta\Phi$$

$$\hat{L}^2\psi = -\frac{h^2R(r)}{4\pi^2}\left[\frac{\Phi(\phi)}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{\Theta(\theta)}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}\right] = L^2\psi = L^2R\Theta\Phi$$

(5.11)...

وبقسمة طرفي المعادلة الأخيرة على R☒☒:

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}\right]=L^2$$

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{-m^2}{\sin^2\theta}\right]=L^2$$

$$\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)\right]=L^2$$

إذا

تأمّلنا قليلاً في ما هو موجود بين القوسين المربّعين أدركنا أنّه نفس الطرف الأيسر في معادلة ثيتا (5.6). بالاستفادة من معادلة ثيتا نحصل على

$$\frac{h^2}{4\pi^2}\left[l(l+1)\right]=L^2$$

$$L=\sqrt{l(l+1)}\cdot\frac{h}{2\pi} \qquad (5.12).....$$

تبيّن المعادلة الأخيرة أنّ العزم الزاويّ هو قيمة فيزيائية مكمّاة يحدّدها عدد الكمّ ☒.

وتختلف المعادلة الأخيرة عن مسلّمة بور المتعلّقة بالعزم الزاويّ من وَجهين: الأول أنّ عدد الكمّ l يسمح له بأن يأخذ القيمة 0،

ويكون عندها العزم الزاوي L أيضاً صفراً في حين أنّ أقل قيمة للعزم الزاوي حسب بور هي عندما تكون n=1 ولا يمكن بذلك أن يكون العزم الزاوي حسب بور مساوياً لصفر. أمّا الوجه الثاني للاختلاف هو أنّ ثابت التناسب بين L و h/2π هو $a = \sqrt{a^2}$ في نظرية بور و $\sqrt{a^2 + a}$ في نظرية الكم. تجدر الملاحظة أنّ ما نحصل عليه في المعادلة الأخيرة هو القيمة المطلقة للعزم الزاويّ (طول المتجه)، وهي بذلك لا تعطينا أيّة معلومة فيما يخص اتّجاه العزم الزاوي في الفضاء. إلاّ أنّنا نستطيع معرفة الاتّجاه من قيمة المركّبة في البعد z كما سنوضّح بعد قليل، ولكن قبل ذلك لا بدّ لنا من مراجعة بعض ما يتعلّق بالمؤثّرات.

تشير حساباتنا السابقة أنّ الدالّة الموجية ψ هي دالّة مميّزة للمؤثّر $\hat{L}_z$ (المعادلة 5.9) كما أنّها دالّة مميزة للمؤثّر $\hat{L}^2$ (المعادلة 5.11)، ففي كلا الحالين كانت الدالّة الموجية حلاّ لمعادلة القيمة المميزة لكلا المؤثرين. هذا يعني أنّ المؤثّرين $\hat{L}_z$ و $\hat{L}^2$ تبادليّان وبذلك يمكننا تحديد العزم الزاوي (L2) ومركّبة العزم الزاوي في البعد z (Lz) في نفس الوقت بدقّة.

ولكن هل نستطيع في نفس الوقت تحديد المركّبة (Lx) بدقة؟ إذا كان الجواب بالإيجاب فيجب أن تكون الدالّة الموجية كذلك حلاً لمعادلة القيمة المميزة للمؤثّر الخاص بهذا المؤثّر.

$$\hat{L}_x \psi \neq ? = const \cdot \psi$$

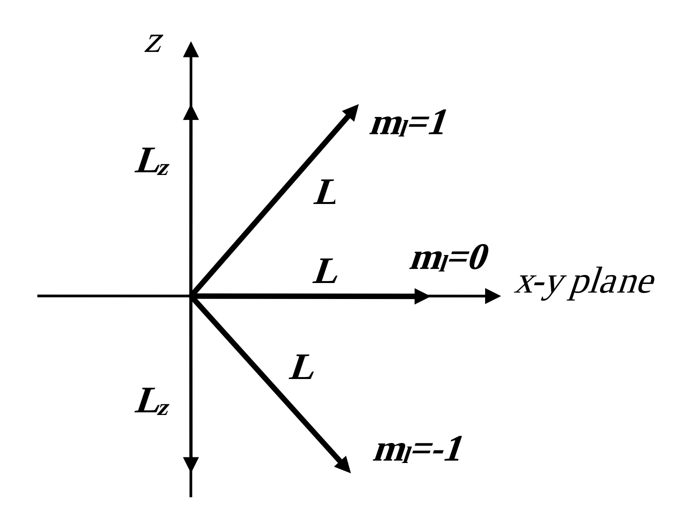
عند تشغيل المؤثّر $\hat{L}_x$ على الدالّة الكليّة فإنّنا لا نحصل على ثابت مضروب بالدالّة الكلية نفسها (جرّب ذلك بنفسك)، وعلى هذا فإنّ الدالة الكلية ψ ليست قيمة مميزة لمؤثّر المركبة Lx، وعليه لا يمكننا تحديد Lx و Lz في نفس الوقت بدقة، أو تحديد Lx و L2 في نفس الوقت بدقّة. نفس الشيء ينطبق على المركّبة Ly.

نستنبط ممّا سبق أنّه إذا قمنا بتحديد L2 و Lz فإنّ قيم Lx و Ly تكون غير محدّدة (indeterminate)، وهذا أمر بالغ الأهمّية في النقاش التالي الخاص باتجاه العزم الزاوي L في الفضاء.

نحسب الآن العزم الزاوي واتجاهه في الفضاء للأفلاك المختلفة ونبدأ بالفلك s، فحيث أنّ l=0 وبالتالي ml=0 فإنّ L2=0 و Lz=0. أمّا بالنسبة للفلك p فإنّ l=1،

وعليه يكون العزم الزاوي للإلكترون الموجود في الفلك p هو $\sqrt{1(1+1)}\ h/2\pi = \sqrt{2}\ h/2\pi$.

ولكن هناك ثلاث قيم ml للإلكترون في الفلك p (ml=-1, 0,1) ممّا يعني وجود ثلاث قيم مختلفة لمركّبة العزم الزاوي في الاتجاه z حسب ما تقتضيه المعادلة (5.10). ويلخّص الرسم التالي هذه النتائج:



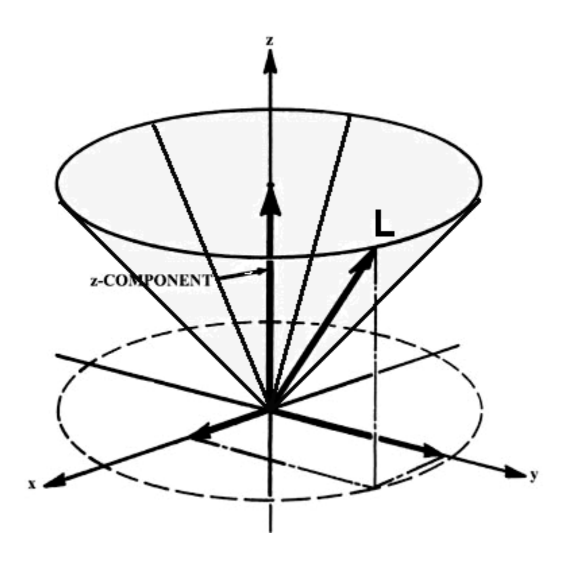
نلاحظ أنّ متّجهات العزم الزاويّ في الرسم أعلاه لها كلّها نفس الطول، غير أنّ هناك ثلاثَ إمكانات مختلفة لها من حيث الزاوية التي تصنعها هذه المتّجهات مع المستوى x-y.

يجب أن نتنبّه عند هذه النقطة أنّ المركبتيّن Ly وLx يكونان غير محدّدتين إطلاقاً ويمكن

بذلك أن يأخذا أيّة قيمة، وبهذا يكون مسموحاً لكل واحد من

متّجهات العزم الثلاث أن يدور حول المحور z كما يشاء فذلك لا يغيّر من طول المتّجه ولا من

قيمة المركّبة Lz.



تدريب (5): حدّد قيم العزم الزاويّ واتّجاهاته الممكنة في الفضاء لإلكترون في الفلك d (مع

الرسم).

تدريب (6): لخّص معاني أعداد الكمّ n و l و ml. لماذا يسمّى n بعدد الكمّ الرئيس (principal quantum number) وl بعدد كم العزم الزاويّ (angular moment quantum number)؟

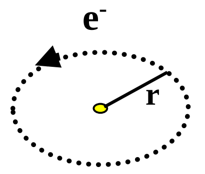
العزم المغناطيسي (magnetic moment):

عندما تتحرّك الشحنات فإنّها تنتج مجالاً مغناطيسيّاً؛ يدلّ على ذلك أنّه عندما يسري تيّار كهربائي في سلك ما يتكوّن حقل مغناطيسي حول السلك يمكن رصده بنثر برادة حديد مثلاً حولَ السلك، وهل التيّار الكهربائي سوى سيلٍ جارٍ من الإلكترونات؟!

يُعرَّف العزم المغناطيسي بأنّه حاصل ضرب التيار الكهربائي والمساحة المحصورة بالسلك الذي يسري فيه التيّار الكهربائي:

$$\mu = I \cdot A$$

يُتوقّع ممّا سبق أنْ ينتج الإلكترون في دورانه حول النواة مجالاً مغناطيسيّاً وأن يكون له عزم مغناطيسي يمكن تقديره باستخدام المعادلة الأخيرة التي تمّ بواسطتها تعريف العزم المغناطيسي، ولكن يجب أوّلاً أن نحدّد مقدار التيّار الكهربائي الذي تُمثّله حركة الإلكترون حول النواة.



إذا كانت سرعة الإلكترون هي v، فإنّ المسافة التي يقطعها الإلكترون على شكل لفّات ستكون x=v.t. وإذا كانت المسافة التي تمثّلها اللفّة الواحدة هي $2\pi r$، فإنّ عدد اللفّات التي يقطعها الإلكترون سيكون $v\,t/2\pi r$، ويكون بذلك عدد اللفّات في الثانية الواحدة هو $v/2\pi r$. في كلّ لفّة تسري حول النواة شحنة مقدارها شحنة الإلكترون (-e) ممّا يعني أن مقدار الشحنة التي تسري حول النواة في الثانية الواحدة هي $-ev/2\pi r$. ولكن إذا كان التيّار الكهربائي يُعرّف بأنّه الشحنة التي تسري في وحدة الزمن (I=Q/t)، فإنّ التيّار الكهربائي I هو $-ev/2\pi r$. وعلى هذا فإنّ العزم المغناطيسي لهذا الإلكترون هو :

$$\mu = I \cdot A = -\frac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = -\frac{evr}{2}$$

نعطي هذا العزم المغناطيسي الرمز l⊠ للدلالة على أنّه يتعلّق بحركة الإلكترون حول النواة أو ما يسمّى بالحركة المداريّة (orbital motion) لنميّزه عن العزم المغناطيسي الناتج من حركة الإلكترون حول نفسه كما سيأتي.

نعرّف الآن ما يسمّى بالنسبة المغنط-حركيّة (magnetogyric ratio) وهي نسبة العزم المغناطيسي المداريّ إلى العزم الزاويّ، وهي كما هو واضح نسبة ثابتة لا تعتمد إلاّ على كتلة الإلكترون وشحنته:

$$\gamma = \frac{\mu_l}{L} = -\frac{evr}{2} \div m_e vr = -\frac{e}{2m_e} \qquad \textbf{(5.13)}$$

وتشير المعادلة الأخيرة إلى أنّ العزم المغناطيسي يتناسب تناسباً طرديّاً مع العزم الزاويّ إلاّ أنّه معاكس له في الاتّجاه

كما يتّضح من إشارة السالب في المعادلة. يمكننا الآن بواسطة النسبة المغنط-حركيّة والمعادلة (5.10) استنباط معادلة تربط بين المركّبة في الاتّجاهz للعزم المغناطيسي وعدد الكمّ ml:

$$\mu_{L,z} = \gamma \cdot L_z = -\frac{e}{2m_e}\left(m_l \frac{h}{2\pi}\right) = -m_l \cdot \frac{eh}{4\pi m_e}$$

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} Am^2$$

$$\mu_{L,z} = -m_l \cdot \mu_B$$

في حقيقة الأمر يمكننا الاستغناء عن إشارة السالب في المعادلة الأخيرة لأنّ ml تأخذ أصلاً نفس القيم بالسالب والموجب ولكنّنا آثرنا الإبقاء عليها للتأكيد على أنّ العزم المغناطيسي يعاكس في اتّجاهه العزم الزاويّ، أمّا الثابت B فيسمّى بمغناطون بور (Bohr's magneton). وتبيّن المعادلة الأخيرة أنّ العزم المغناطيسي المداري هو قيمة مكمّاة وله اتّجاهات محدّدة في الفضاء.

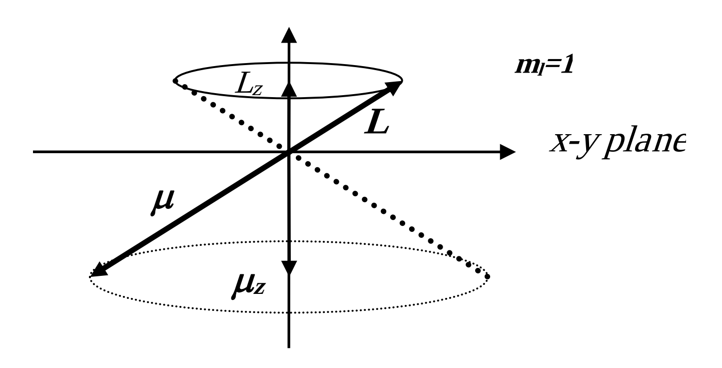
نستطيع بواسطة المعادلة(5.13)أن نستنبط المؤثّرات الخاصة بمربّع العزم المغناطيسي

ومركّباته في الاتّجاهات x وy وz ($\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z, \hat{M}^2$)، كما نستطيع أن نبرهن أن المؤثّرين

$\hat{M}_z, \hat{M}^2$ تبادليّان ممّا يعني أنّه يمكننا تحديد مربّع العزم المغناطيسي μ_l^2 و المركّبة في

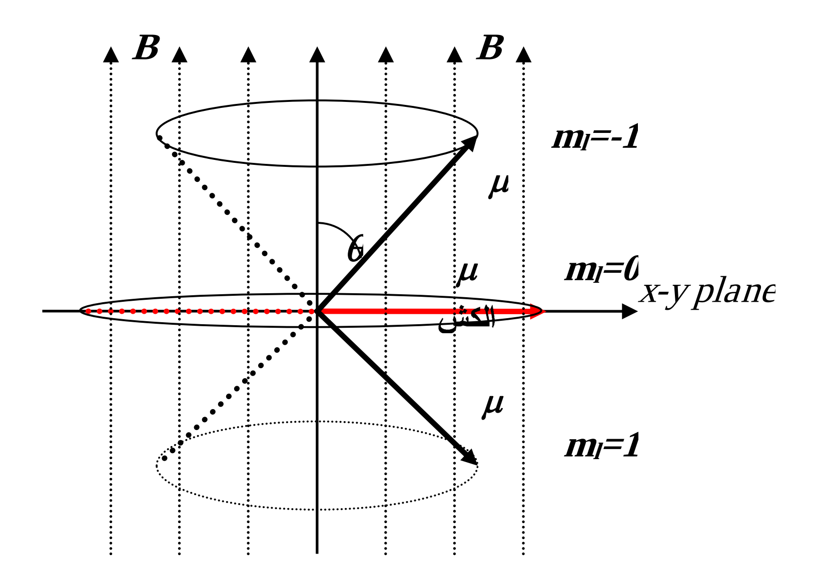
الاتّجاه z، $\mu_{l,z}$، في نفس الوقت بدقّة، أمّا المركّبتان في الاتّجاه x و y($\hat{M}_x, \hat{M}_y$) فسيكونان

غير محدّدتين. ويلخّص الرسم التالي هذه الحقائق.



ماذا يحدث إذا قمنا بوضع مجال مغناطيسي خارجي وجعلناه يؤثّر على إلكترون ذرّة

الهيدروجين؟ لنكونَ أكثر تحديداً نأخذ بعين الاعتبار إلكتروناً في الفلك p:


B
B
ml=-1
μ
θ
μ
ml=0
x-y plane
μ
ml=1

نرى في الرسم أعلاه أنّ هناك ثلاث إمكانات أساسيّة للعزم المغناطيسي المداري لإلكترون الفلك p في الفضاء. بوجودحقل مغناطيسي خارجي قوّته B (قوّة الحقل المغناطيسي قيمة متّجهة ولتكن في الاتّجاه z) يتأثر كلّ واحد من هذه العزوم المغناطيسية بطريقة مختلفة، ذلك أنّ طاقة التأثير (Emagnetic) بين قوّة الحقل المغناطيسي الخارجي($\vec{B}$) والعزم المغناطيسي تعتمد على الزاوية بين المتّجهين:

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \bullet \vec{B}$$

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \bullet \vec{B} = -\mu B \cos\theta = -\mu \cos\theta \, B = -\mu_z B = +m_l \, \mu_B \, B$$

يؤدّي التأثير المتبادل بين الحقل المغناطيسي الخارجي والعزم المغناطيسي إلى تغيير في طاقة إلكترون الفلك p، وترتفع (لا تعود موجودة) بذلك حالة التفسّخ (degeneracy) لأنّ الطاقة الجديدة هي طاقة الفلك p في غياب المجال المغناطيسي الخارجي (E0) مجموعاً لها طاقة التأثير المتبادل بين الحقل المغناطيسي الخارجي والعزم المغناطيسي المداريّ للإلكترون:

$$E = E_0 + E_{magnetic}$$
$$E = E_0 + m_l \mu_B B$$

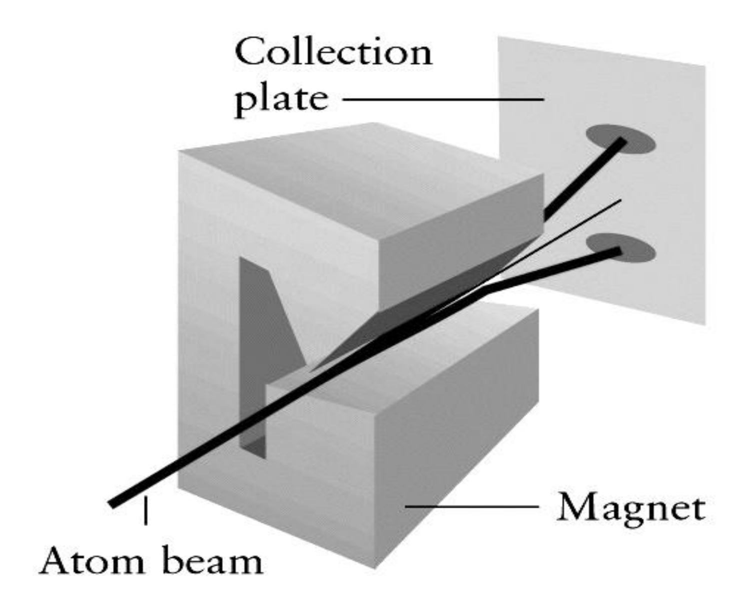
energy	— — —	—	m_l	**Energy**
		—	1	$E_0 + \mu_B B$
		—	0	E_0
	No	external		

بنفس الآليّة، تُستخدم الحقول المغناطيسية الخارجية لرفع حالات التفسّخ في العديد من التقنيّات التحليليّة في الكيمياء مثل الرنين المغناطيسي النووي (**nuclear magnetic resonance, NMR**) و رنين حركة الإلكترون المغزلية (**electron spin resonance, ESR**)، وكذلك في تقنية التصوير بالرنين المغناطيسي (**magnetic resonance imaging, MRI**).

الحركة المغزليّة[1] (spin motion)

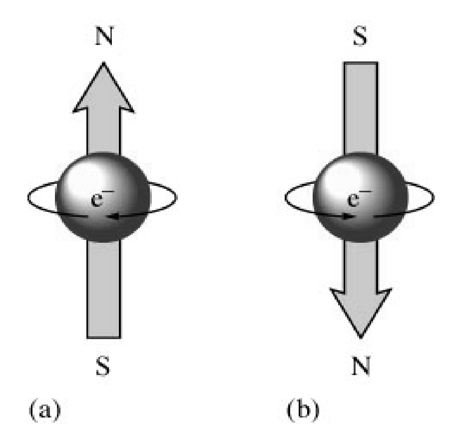
في العام 1921 قام العالمان شتيرن (Stern) وجيرلاخ (Gerlach) بإجراء تجربتهما الشهيرة والتي تتضمّن تمرير حزمة من ذرّات الفضة خلال مجال مغناطيسي، وقد لاحظ العالمان أنّ الحزمة عند خروجها من المجال المغناطيسي تكون قد انقسمت إلى حزمتين، واحدة نحو الأعلى والأخرى نحو الأسفل. في العام 1925، قدّم طالبا الدراسات العليا الهولنديّان جودسميت (Goudsmit) وأولنبك (Uhlenbeck) تفسيراً مقنعاً لهذا الانقسام يعتمد على فكرة أنّ الإلكترون يدور حول نفسه وأنّه يمتلك بذلك عزماً زاويّاً مغزليّاً (spin angular moment)، كما نجحت هذه الفكرة في تفسير أنّ ما يبدو كخط وحيد في الطيف الذريّ كان في حقيقة الأمر يتكوّن من عدّة خطوط قريبة جدّاً إلى بعضها (fine structure). إلاّ أنّه كان هناك بعض المشاكل الأساسيّة المرتبطة بهذه الفكرة.

1 الحركة المغزليّة هي دوران الشيء حول نفسه و سمّيت بذلك لأنّها نفس حركة المِغزل الذي يستخدم لصنع خيوط القطن والصوف.



في العام 1929 قام كلّ من باولي (Pauli) وديراك (Dirac) بتطوير ميكانيكا الأمواج نظريّاً وذلك بإدخال النظرية النسبيّة فيها، وقد أثبتت الصورة الجديدة لميكانيكا الأمواج أنّ العزم الزاويّ للحركة المغزلية للإلكترون مكمّىً

ولا يأخذ إلاّ قيمتين فقط، ممّا يعني أنّ الإلكترون يدور حول نفسه في اتّجاهين فقط من بين كلّ الاتّجاهات المحتملة، وأنّ هذين الاتّجاهين متعاكسان.



إلاّ أنّه يجب التنبّه إلى أنّ هذه الصفة (أي العزم الزاويّ المغزلي) لا يمكن استنباط مؤثّرها وبالتالي استنباطها من قوانين الفيزياء التقليديّة، وقيمتها حسب قوانين ميكانيكا الكمّ لا تمتّ بصلة لا من قريب أو من بعيد بقوانين الفيزياء التقليدية، ولهذا يُطلقُ على هذه الصفة وصف أنّها صفة لا مثيل لها في عالم الفيزياء التقليدية.

كيف يمكننا إذاً حساب هذه الصفة وتحديد قيمها؟ يتمّ فرض مؤثّر للعزم الزاوي للحركة المغزليّة يتوافق مع النتائج الأخرى و"يُسلّم" بصحّته! ويمكن تلخيص النتائج على النحو التالي:

$$\left|\vec{S}\right| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad\qquad \vec{S}_z = m_s \cdot \frac{h}{2\pi}$$

$$s = +\frac{1}{2} \qquad\qquad m_s = \pm\frac{1}{2}$$

حيث أنّ S هو العزم الزاوي المغزلي و s هو عدد كم العزم الزاوي المغزلي، أمّا Sz فهي مركبة العزم المغزلي في الاتّجاه z، وتسمّى ms بعدد الكم المغناطيسي المغزليّ. يلاحظ أنّه يُطلق على عدد كم العزم الزاويّ المغزليّ مصطلح spin وكذلك على ms.

وحيث أنّ الإلكترون هو شحنة، فإنّه يمتلك بالضرورة عند دورانه حول نفسه عزماً مغناطيسياً ونسمّيه العزم المغناطيسيّ المغزليّ (spin magnetic moment)

ويُعطى الرمز μ_s ويكون معاكساً للعزم الزاويّ للحركة المغزليّة في الاتّجاه:

$$\mu_s \propto S$$

$$\text{for electrons} \quad \mu_s = g_e \gamma S$$

$$g_e = 2.0023193314 \quad (\text{electronic} \;\; g - \text{factor})$$

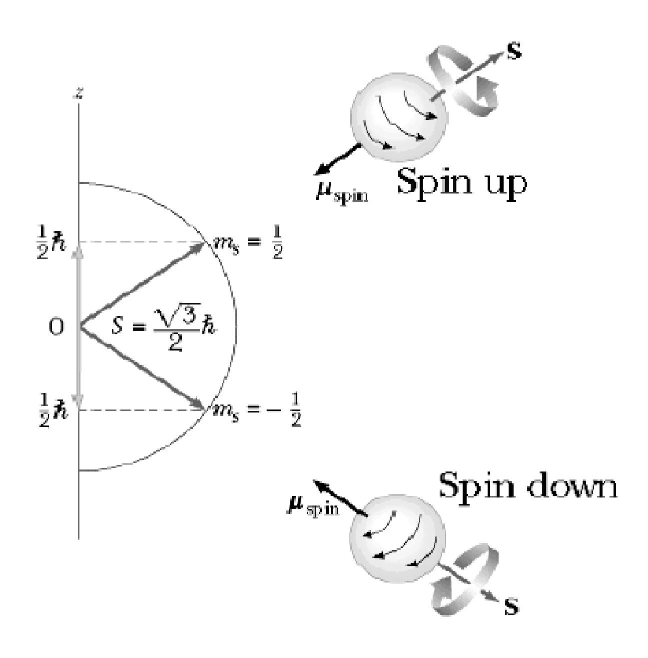
$$\mu_{s,z} = g_e \gamma S_z$$

$$\mu_{s,z} = 2 \times \left(\frac{-e}{2m_e}\right) \times \left(m_s \cdot \frac{h}{2\pi}\right)$$

$$\mu_{s,z} = \pm\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{-eh}{2\pi m_e}\right) = \mu \frac{eh}{4\pi m_e} = \pm\mu_B$$

يمكننا الآن تفسير نتائج تجربة شتيرن وجيرلاخ، فالإلكترونات بدورانها حول نفسها تعتبر مغناطيسات صغيرة ويكون اتّجاه أقطاب هذه المغناطيسات متعاكساً عندما يكون عزمها المغناطيسي متعاكساً (الرسم ص98)، ولهذا يتجاذب بعض هذه الإلكترونات مع المجال المغناطيسي الخارجي ويتنافر البعض الآخر مكوّنين بذلك حزمتين من الذرّات. لاحظ أنّنا أخذنا فقط بعين الاعتبار الإلكترون الأخير في ذرّة الفضة الموجود في الفلك 5s، فبقيّة الإلكترونات ليست لها أهمّية في هذا الخصوص(لا مجال هنا لتفسير هذه الحقيقة)، كما نلاحظ أن وجود الإلكترون في الفلك s يجعل من عزمه المغناطيسي المداري (l) صفراً ممّا يعني انعدام التأثير المتبادل بين العزم المغناطيسي المداريّ والحقل المغناطيسي الخارجي.

تدريب (7): ما هو تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي على إلكترونات الفلك 1s في ذرّة الهيدروجين؟



أخيراً، بقي علينا أن نأخذ الحركة المغزليّة رياضيّاً بعين الاعتبار. نتذكّر أن الدالة الكليّة الخاصّة بإلكترون ذرّة الهيدروجين (ص 75، ص 84) لا تعتمد إلاّ على موقع ذلك الإلكترون في الفضاء (الإحداثيّات x,y,z أو ⊠⊠⊠,r) وأعداد الكمّ n,l,ml، وهي تهمل بالتالي حركته المغزليّة. نقوم بتطوير الدالّة الكليّة وذلك بضربها بدالّة تمثّل الحركة المغزليّة:

$$\psi_{total} = \psi_{space} \cdot \psi_{spin}$$
$$\psi_{space} = \psi(x, y, z) = \psi_{n\,l\,m_l}$$
$$\psi_{spin} = \alpha \quad or \quad \beta \qquad\qquad \alpha : spin\ up \quad \uparrow$$
$$\beta : spin\ down \quad \downarrow$$

حيث أنّ space□ هي الدالّة التي تمثّل تواجد الإلكترون في الفضاء (space) حول النواة، أمّا الدالّة spin□ فهي التي تصف الحركة المغزليّة (spin) للإلكترون. وبما أنّ الحركة المغزليّة لا تكون إلاّ في اتجاهين اثنين متعاكسين فقد جرت العادة على أن يسمّى أحد هذين الاتّجاهين "نحو الأعلى" (up) والثاني "نحو الأسفل" (down) ويرمز لهما بسهمين متعاكسين ويرمز لـspin□□ التي تمثّل الاتّجاه الأوّل □ والتي تمثّل الاتّجاه الثاني □.

الفهرس

قائمة الموضوعات